

На правах рукописи



БАРТАШЕВИЧ Михаил Иванович

**МАГНЕТИЗМ f-d ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ С НЕСТАБИЛЬНОЙ 3d-  
ПОДСИСТЕМОЙ (Co, Mn)**

Специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени доктора физико-  
математических наук

Екатеринбург - 2010

Работа выполнена на кафедре магнетизма и магнитных наноматериалов и в отделе магнетизма твердых тел НИИ физики и прикладной математики ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького».

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук,  
профессор  
Москвин Александр Сергеевич

доктор физико-математических наук,  
профессор  
Пастушенков Юрий Григорьевич

доктор физико-математических наук,  
профессор  
Никитин Сергей Александрович

Ведущая организация

ГУ институт физики металлов УрО РАН,  
г. Екатеринбург

Защита состоится «11» февраля 2010 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.286.01 при ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького».

Автореферат разослан «    » декабря 2009 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
с.н.с.



Н.В. Кудреватых

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования.

Редкоземельные и актинидные (R) интерметаллические соединения с 3d-переходными металлами (Т) привлекают пристальное внимание последние десятилетия как с точки зрения фундаментальных исследований проблем магнетизма, так и их широкого практического применения [1-3]. Физической причиной уникальных свойств R-Т интерметаллидов является комбинация хорошо локализованного орбитально невырожденного сильноанизотропного R-иона с 3d ионом, имеющим преимущественно зонный характер. Объединение R-элемента с гигантской анизотропией и магнитострикцией с 3d-элементом с высокой температурой Кюри приводит к получению уникальных интерметаллидов, используемых в практике, в частности, как магнитострикционные материалы и высококоэрцитивные постоянные магниты с рекордными магнитными свойствами.

В последние годы возрос значительный интерес к R-Т интерметаллидам с нестабильным 3d-моментом как с теоретической, так и с практической точки зрения. В таких интерметаллидах магнитная система находится вблизи критических условий появления (исчезновения) магнитного момента. При небольшом изменении внешних параметров (магнитное поле, температура или давление) или внутренних параметров (концентрация, обменное поле и т.д.) происходит фазовый переход первого рода из немагнитного (или слабомагнитного) состояния в ферромагнитное. Такой переход называется зонным метамагнитным переходом (*itinerant electron metamagnetism* – в англоязычной литературе) и связан с особенностями зонной структуры вблизи уровня Ферми. Такой переход был впервые теоретически предсказан Вольфартом и Роудсом в 1962 году в случае метамагнитного перехода парамагнетик - ферромагнетик во внешнем магнитном поле [4]. С тех пор было проведено множество экспериментальных и теоретических работ для выявления его особенностей.

Система R-Co является наиболее удобной для изучения поведения 3d-подсистемы в области нестабильности магнитного момента. С ростом концентрации R-элемента для R-Co интерметаллидов происходит заполнение 3d-зоны Co дополнительными валентными электронами от R-ионов, в результате чего магнитный 3d-момент немонотонно уменьшается. Зависимость спонтанного магнитного момента атома Co для R-Co интерметаллидов с немагнитным R, показанная на рис 1, имеет следующий вид: в ряду R-Co интерметаллидов с немагнитным R (Co, R<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>, RCo<sub>5</sub>, R<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>, RCo<sub>3</sub>, RCo<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>Co) магнитный момент Co является стабильным и находится в высокоспиновом состоянии (в англоязычной литературе – *high moment state*, сокращенно HMS, в русскоязычной наиболее употребительные термины – высокоспиновое, либо сильноферромагнитное состояние), пример-

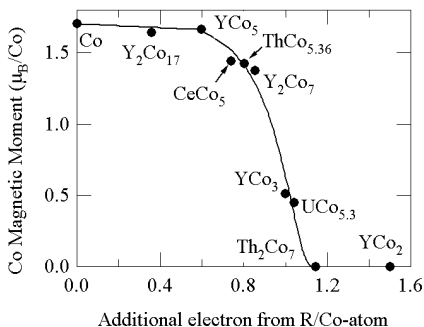


Рис. 1. Зависимость магнитного момента атома кобальта от числа снабжаемых R-ионом электронов на атом Co в R-Co интерметаллидах с немагнитным R = Y (3+), Ce (4+), Th (4+), U (~5.5+). График построен с использованием экспериментальных данных, полученных из магнитных измерений на монокристаллических образцах при T = 4.2 K:

но 1.7 - 1.4  $\mu_B$ , в начале ряда (Co,  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{RCO}_5$  и  $\text{R}_2\text{Co}_7$  для трехвалентного R = Y и  $\text{RCO}_5$  для четырех валентных R = Ce, Th).

Аномальное уменьшение магнитного момента наблюдается в районе перехода от  $\text{Y}_2\text{Co}_7$  к  $\text{YCo}_3$ . Для  $\text{YCo}_3$  магнитный момент Co уже находится в промежуточном низкоспиновом состоянии (в англоязычной литературе – low moment state, сокращенно LMS, в русскоязычной наиболее употребительные термины – низкоспиновое, либо слабоферромагнитное состояние), примерно 0.5  $\mu_B$ .  $\text{YCo}_2$  и  $\text{Y}_3\text{Co}$  являются парамагнетиками.

Большой прогресс в изучении зонного метамагнетизма был достигнут с привлечением сверхсильных импульсных полей порядка 100 T, когда удалось в 1989 году напрямую наблюдать индуцированный магнитным полем зонный переход в  $\text{YCo}_2$  и  $\text{LuCo}_2$  интерметаллидах [5, 6] и в 1992 году в  $\text{YCo}_3$  [7]. Индуцируемый магнитным полем метамагнитный переход в  $\text{YCo}_2$  и  $\text{LuCo}_2$  интерметаллидах происходит из парамагнитного состояния в ферромагнитное, тогда как в ферромагнетике  $\text{YCo}_3$  происходит из низкоспинового в высокоспиновое состояние. Зонный переход был обнаружен также в  $\text{RCO}_5$  соединениях с четырехвалентным R = Th, а также для  $\text{CeCo}_5$  при небольшом замещении кобальта на никель, где 3d подсистема переходит из низкоспинового состояния в высокоспиновое состояние [8]. Нестабильность магнитного момента приводит не только к зонному метамагнитному переходу, индуцированному магнитным полем, температурой и давлением, но и вызывает аномальное поведение других физических свойств связанных с зонным характером перехода: повышенным значениям магнитной восприимчивости, коэффициента электронной теплоемкости, магнитообъемной аномалии и т.д. За последние годы опубликовано несколько обзоров по данной тематике практически касающихся только соединений на основе  $\text{RCO}_2$ . Однако многие физические закономерности формирования магнитного момента 3d подсистемы в области критического состояния для магнитоупорядоченных R-T интерметаллидов, где происходит зонный метамагнитный переход из низкоспинового состояния в высокоспиновое со-

стояние, не выяснены и практически нет сведений полученных на монокристаллических образцах и с использованием сверхсильных полей.

Обнаруженная более 30 лет назад способность R-T интерметаллидов обратимо поглощать значительное количество водорода привлекает пристальное внимание до настоящего времени. Это связано с тем, что абсорбция водорода такими соединениями может радикальным образом изменять их кристаллическую структуру, приводя к смене кристаллической симметрии вплоть до образования аморфного состояния, электрические свойства, приводя к смене типа проводимости, и магнитные свойства, вызывая смену типа магнитного упорядочения. Кроме использования водорода как эффективного средства воздействия на (R-T) интерметаллиды, водород также является эффективным средством изучения физических свойств исходных соединений. Это в значительной степени связано с простотой электронного строения, а также малыми размерами и массой внедренных атомов водорода. При этом, водород, внедряясь в кристаллическую решетку исходного соединения, может образовывать широкие области гомогенности в (R-T)-гидридах с плавным изменением параметров кристаллической решетки и электронной концентрации, что позволяет проследить изменение физических свойств (R-T)-интерметаллидов в широком интервале изменения различных параметров. Поэтому (R-T)-гидриды являются удобными модельными объектами для разработки различных аспектов физики твердого тела. Важным свойством (R-T)-гидридов является их обратимость: после выделения водорода при определенных условиях происходит восстановление исходного соединения.

При изучении влияния водорода на магнитные свойства интерметаллидов на основе  $\text{YCo}_3$  и  $\text{Y}_2\text{Co}_7$ , находящихся в ферромагнитном состоянии обусловленном Co-подрешеткой было обнаружено, что гидрирование приводит к парамагнитному состоянию 3d-подсистемы, в которой при приложении магнитного поля наблюдается зонный метамагнитный переход в ферромагнитное состояние [9]. Однако нами было показано, что данная интерпретация наблюдаемых экспериментальных данных ошибочна. На самом деле внедрение атомов водорода сопровождается появлением антиферромагнитного межподрешеточного Co-Co обменного взаимодействия, необычного для металлических Co-содержащих интерметаллидов, и метамагнитный переход происходит из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние [10]. Физическая природа этого эффекта не выяснена до сих пор в должной степени.

Следует отметить, что большинство исследований физических свойств (R-T)-гидридов проводилось на порошковых образцах, так как при гидрировании происходит спонтанное измельчение сплава в порошок. Это затрудняет интерпретацию наблюдаемых в них явлений. Поэтому многие измерения физических свойств (R-T)-гидридов, например, магнитного мо-

мента, констант магнитокристаллической анизотропии носят оценочный характер.

Все вышесказанное свидетельствует о том, что исследование редкоземельных и 3d-металлов с нестабильной 3d-подсистемой представляет актуальную проблему для физики магнитных явлений, решение которой позволит создавать новые магнитные материалы с заранее заданными характеристиками.

### **Основные цели и задачи исследования**

Основной целью данной работы являлось установление общих принципов и особенностей формирования магнитных свойств соединений редкоземельных и 3d-металлов с нестабильной 3d-подсистемой (Co, Mn). Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1). разработка методов получения монокристаллов интерметаллических соединений и их гидридов в широкой области концентраций водорода;

2). комплексное экспериментальное исследование магнитных свойств и кристаллической структуры интерметаллидов на основе f- и (или) d- металлов с зонным метамагнитным характером 3d-подсистемы и их гидридов в широком диапазоне температур, внешних давлений и магнитных полей до 120 Т, определение основных закономерностей поведения температур магнитного упорядочения, температур спин-переориентационных переходов, магнитного момента, анизотропии магнитного момента, магнитокристаллической анизотропии, критических полей метамагнитного перехода, магнитострикции;

3). выяснение роли внедренных атомов водорода в формировании магнитного состояния 3d-подсистемы, обменных взаимодействий и магнитных свойств интерметаллидов.

### **Научная новизна и защищаемые результаты**

К моменту начала работы исследования магнитных свойств выбранных нами интерметаллидов и их гидридов проводились в основном на поликристаллических образцах, что не позволяло получать достоверную информацию о таких фундаментальных характеристиках, как например, констант магнитокристаллической анизотропии, величина магнитного момента. Оригинальное направление настоящей работы состоит в получении и исследовании свойств монокристаллических гидридов интерметаллидов на основе  $RCo_5$ ,  $R_2Co_7$ ,  $RCO_3$  с различным содержанием водорода. В работе проведены систематические экспериментальные и теоретические исследования магнитных свойств интерметаллидов редкоземельных и 3d-металлов с нестабильной 3d-подсистемой (Co, Mn). Использование разнообразных экспериментальных методов: рентгеноструктурных, нейтронографических, Мессбауэровской спектроскопии, а также проведение измерений магнит-

ных свойств в широком интервале температур (4.2 – 1000 К), магнитных полей (статические до 180 кЭ и импульсные до 1200 кЭ), внешних давлений (до 12 кбар) позволило получить новые экспериментальные данные и обнаружить ряд новых эффектов.

На защиту выносятся следующие новые научные результаты:

1. Получение гидридов монокристаллических образцов интерметаллидов на основе  $\text{RCO}_5$ ,  $\text{R}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{RCO}_3$  с различной концентрацией водорода, что позволило впервые исследовать влияние водорода на магнитокристаллическую анизотропию и магнитострикцию данных интерметаллидов.

2. Обнаружение в системе  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$  двухступенчатого перехода магнитного момента Со из низкоспинового состояния в высокоспиновое с ростом концентрации Fe. Установлено, что в системах  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$  и  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$  переход в низкоспиновое состояние приводит к аномальному поведению спонтанной намагниченности и константы анизотропии, на температурных зависимостях которых наблюдается экстремум.

3. Обнаружение в системе  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$  большой анизотропии намагниченности  $p = 12\%$ , при этом её температурная зависимость для  $\text{CeCo}_5$  не согласуется с теорией Каллена для анизотропии намагниченности, что связывается с промежуточной валентностью Ce и повышением валентности в сторону немагнитного  $\text{Ce}^{4+}$  состояния с ростом температуры.

4. Расчеты параметров внутрислоевого Co-Co и междоузельного R-Co обменных взаимодействий на основе полученных экспериментальных данных, в результате чего установлено, что гидрирование оказывает сильное влияние на параметры  $A_{\text{Co-Co}}$  и  $A_{\text{R-Co}}$ , приводя к их значительному ослаблению.

5. Обнаружение в системе  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$  аномального поведения константы анизотропии  $K_1(x)$  в области концентраций  $0 \leq x \leq 0.2$ , что связывается с двумя ступенчатыми увеличениями магнитного момента Со при двух метамагнитных переходах и различной по знаку и величине локальной константой анизотропии в трех кристаллографически неэквивалентных позициях.

6. Обнаружение и интерметаллиде  $\text{ErCo}_2$  и системе  $\text{Er}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Co}_2$  коллапса магнитного момента Со как по концентрации, так и при приложении магнитного поля. Выявление механизма перехода магнитного момента Со из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

7. Результаты о поведении коэффициента магнитоупругой связи  $n_{\text{dd}}$  системах  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  и  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  в парамагнитном и ферромагнитном состоянии. Установлено, что полученные экспериментальные закономерности могут быть объяснены на основе теории Такахаши с учетом нулевых спиновых флуктуаций.

8. Результаты исследования особенностей изменения магнитных свойств в сильных магнитных полях и при приложении внешнего давления

5f сильноанизотропных зонных метамагнетиков на основе  $\text{UCoAl}$ .

9. Обнаружение появления отрицательного междоузельного ( $\text{Co-Co}$ )-обменного взаимодействия при гидрировании интерметаллидов  $\text{RCO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{Co}_7$  и  $\text{Th}_2\text{Co}_7$ , приводящее к появлению антиферромагнитного упорядочения.

10. Результаты исследования закономерностей изменения магнитных свойств систем  $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$  и  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$  при зонном метамагнитном АФ-ФРИ переходе при изменении концентрации, индуцированным магнитным полем или спонтанном переходе с ростом температуры.

### **Практическая значимость работы**

Научная и практическая значимость работы определяется тем, что в результате проведенных исследований выявлены основные закономерности изменения магнитных свойств интерметаллидов редкоземельных и 3d-металлов с нестабильной 3d-подсистемой ( $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ), которые расширяют и углубляют существующие представления о механизмах формирования фундаментальных магнитных характеристик. Полученные результаты служат основой для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований магнитных материалов с нестабильной 3d-подсистемой. Полученные в работе научные результаты могут использоваться в лекционных курсах «Физика магнитных явлений», «Современные магнитные материалы», «Магнетизм редкоземельных соединений». Также может представлять интерес для практического применения для записи информации обнаруженное автором появление цилиндрических магнитных доменов при спин-флип переходе в гидридах  $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_6$ .

### **Личный вклад автора**

В работах, составивших основу диссертации, автору принадлежит решающая роль в выборе стратегии исследований, критическом анализе литературных данных, проведении измерений магнитных и других физических свойств, интерпретации и обобщении результатов исследования. Все исследованные в данной работе исходные образцы  $\text{RCO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{Co}_7$  и  $\text{RCO}_5$  были изготовлены лично автором в отделе магнетизма твердых тел НИИ физики и прикладной математики Уральского государственного университета (УрГУ), а также на физическом факультете государственного университета г. Иокогама, Япония ( $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_3$ ) и Института физики твердого тела Токійского университета, Япония ( $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ,  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ ,  $\text{Er}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Co}_2$ ) при участии автора. Отдельные образцы были предоставлены Институтом физики металлов УрО РАН г. Екатеринбург (монокристаллы  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ ,  $\text{TmCo}_3$ ), Институтом физики АН Чешской республики, Прага ( $\text{UCoAl}$ ), кафедрой физики конденсированного состояния, УрГУ (монокристаллы систем  $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$  и  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ). Аттестация образцов проводилась в отделе



магнетизма твердых тел НИИ физики и прикладной математики УрГУ и в Институте физики твердого тела Токийского университета, Япония, при участии автора. Гидрирование проводилась в отделе магнетизма твердых тел НИИ физики и прикладной математики УрГУ автором и на физическом факультете государственного университета г. Иокогама, Япония при участии автора. Рентгеновские исследования преимущественно выполнены Андреевым А.В., Задворкиным С.М. и Гавико В.С. и частично автором. Мессбауэровские исследования проводились Прошкиным И.Ю. ( $\text{YCo}_3\text{H}_{3.9}$ , УрГУ) и Крыловым В.И. ( $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_x$ , НИИЯФ МГУ). Нейтронографические исследования проводились Пироговым А.Н. (ИФМ УрО РАН). ЯМР исследования проводились группой профессора Шига университета Киото, Япония. Измерения теплоемкости  $\text{YCo}_3\text{D}_4$  проводились Пироговым А.Н., соединений на основе  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  группой проф. Хильшера в институте экспериментальной физики технического университета Вены, Австрия. Абсолютное большинство магнитных измерений было выполнено лично автором в отделе магнетизма твердых тел НИИ физики и прикладной математики УрГУ и в Институте физики твердого тела Токийского университета (ISSP), Япония.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 38 российских и международных конференциях: на XV (Пермь 1981), XVI (Тула 1983), XVII (Донецк 1985) XVIII (Калинин 1988) всесоюзных конференциях по физике магнитных явлений, на всероссийских конференциях по постоянным магнитам (Суздаль 1991, Суздаль 1994, Суздаль 1997), на международном симпозиуме по гигантской магнитострикции (Токио 1992), на конференциях Японского физического общества (Саппоро 1991, Окаяма 1993, Канадзава 1996, Мориока 1999, Ритсумекан 2002), на международных конференциях по магнетизму (Варшава 1994, Риси́фи - Бразилия 2000, Рим 2003), на международной конференции по твердым соединениям переходных элементов (Мюнстер-Германия 1991, Вроцлав 1994), на европейских конференциях по магнитным материалам и их применению (Вена 1995, Сарагоса 1998), на международной конференции по водородной обработке металлов (Донецк 1995), на международных конференциях по физике низких температур (Прага 1996, Хиросима 2002), на международном симпозиуме по достижениям в высоких магнитных полях (Токио 1993), на международном симпозиуме по исследованиям в высоких магнитных полях (Порто - Португалия 2000), на международном симпозиуме по физике магнитных материалов (Сендай 1998), на международных конференциях по сильно коррелированным электронным системам (Париж 1998, Нагано 1999, Карлсруэ 2004), на международных конференциях

"Актинидные дни" (Лусо 1998, Прага 2003, Гейдельберг 2004), на международном симпозиуме по магнетизму (Москва 1999), на Евро-Азиатских симпозиумах "Прогресс в магнетизме" (Екатеринбург 2001), на международном симпозиуме по коррелированным электронам (Кашива 2001), на международных симпозиумах металл-водородные системы: фундаментальные свойства и применение (Упсала-Швеция 1992, Фудзииошида-Япония 1994, Хангджоу-Китай 1998, Нооса-Австралия 2000).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 54 статьи в российских и зарубежных журналах. Список публикаций приведен в конце автореферата.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация содержит введение, 4 главы с изложением оригинальных результатов, заключения, приложения, всего 265 страниц, включая 151 рисунок, 17 таблиц и списка цитируемой литературы из 282 наименований. В приложении кратко изложены сведения о методах получения образцов и их аттестации, а также о методах измерения.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, новизна и практическая ценность полученных результатов. Обосновывается выбор объектов исследования, а также приводятся сведения об апробации работы.

### **ГЛАВА 1. Зонный метамагнитный фазовый переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние в зонных магнетиках с ферромагнитной 3d подсистемой $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ и $\text{RCO}_3$**

В данной главе приведены результаты исследования структуры, магнитных и магнитоупругих свойств системы  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ , а также соединений на основе  $\text{YCo}_3$  и  $\text{Y}_2\text{Co}_7$  при легировании R- и Co-подсистемы в широком интервале температур, давлений и в сверхсильных магнитных полях до 120 Т. Значительная часть результатов получена преимущественно на монокристаллических образцах.

Интерметаллические соединения  $\text{RCO}_3$  обладают гексагональной кристаллической структурой типа  $\text{CaCu}_5$ , в которой атомы R имеют одну кристаллографически неэквивалентную позицию, а атомы кобальта расположены в двух кристаллографически неэквивалентных 2с- и 3g-позициях. Согласно магнитным исследованиям, атомы Ni не несут магнитного мо-

мента в  $RNi_5$  интерметаллидах [3] с трехвалентным R и  $CeNi_5$  является парамагнетиком Паули. Поэтому при рассмотрении системы  $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_5$  будем считать, что атомы Ni ведут себя парамагнитно с пренебрежительно малым магнитным моментом и анизотропией. В диссертационной работе подробно изучена связь магнитного состояния Co-подрешетки и магнитных характеристик системы  $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_5$  в области концентраций проявления метамгнитного перехода из низкоспинового в высокоспиновое состояние  $x \leq 0.3$ . Атомы Co находятся в  $CeCo_5$  в высокоспиновом состоянии. При частичном замещении кобальта никелем дополнительные 3d-электроны заполняют 3d-зону, сдвигая уровень Ферми в сторону более высоких энергий. Также происходит уменьшение обменного поля, действующего на Co-подсистему вследствие замещения атомов Co немагнитными атомами Ni. Данные эффекты приводят к быстрому уменьшению спонтанной намагниченности и соединения с  $x \geq 0.1$  переходят в низкоспиновое состояние. В соединениях  $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_5$  с низкоспиновым магнитным моментом при  $x \geq 0.1$  при приложении магнитного поля происходит индуцируемый магнитным полем метамгнитный фазовый переход 1-го рода из низкоспинового в высокоспиновое состояние. Согласно нейтронографическим данным для изоструктурных интерметаллидов на основе  $ThCo_5$ , где впервые наблюдался индуцированный магнитным полем, температурой и концентрацией зонный метамгнитный переход в магнитоупорядоченной Co-подсистеме, метамгнитный переход связан с 3g-подрешеткой [8]. Для атомов Co в позиция 3g критерий Стонера в собственном внутреннем поле не выполняется, при этом полевая зависимость локального магнитного момента имеет метамгнитный характер с критическим полем  $H_k$ , и величина момента зависит от величины обменного взаимодействия со стороны 2c-подрешетки, меняющегося при изменении стехиометрии.

На рис. 2 приведены кривые намагничивания монокристаллов системы  $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_5$  при  $T = 4.2$  К вдоль оси легкого намагничивания (ОЛН) с-оси

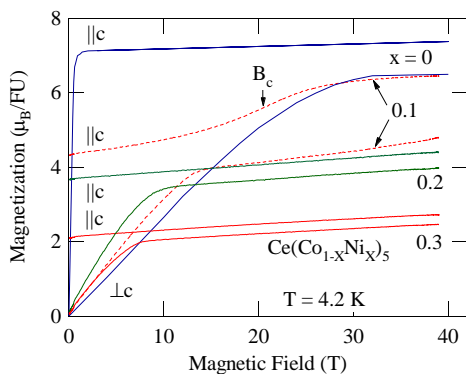


Рис.2. Кривые намагничивания монокристаллов системы  $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_5$  при  $T = 4.2$  К вдоль с-оси и в базисной плоскости в магнитных полях до 40 Т. Стрелкой указано поле метамгнитного перехода  $B_c$ , определенное по максимуму производной  $dM/dB$ .

и в базисной плоскости (ось трудного намагничивания - ОТН) в магнитных полях до  $H = 40$  Т для  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ . При приложении магнитного поля вдоль оси с для соединения  $\text{Ce}(\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_5$ , находящегося в низкоспиновом состоянии, происходит метамагнитный переход в высокоспиновое состояние в магнитном поле  $B_c^{\parallel} = 21$  Т и при  $B_c^{\perp} = 46$  Т, как видно из кривых намагничивания измеренных в сверхсильных магнитных полях до 100 Т (рис.3). Значение  $\Delta B = B_c^{\perp} - B_c^{\parallel} = 26$  Т хорошо согласуется с величиной поля анизотропии  $B_a = 26.7$  Т для  $\text{CeCo}_5$ . Таким образом критическое поле метамагнитного перехода увеличивается вследствие действия эффективно-го поля анизотропии. Основные магнитные характеристики системы  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$  приведены в Таблице 1.

Установлено, что концентрационный переход Со-подсистемы из высокоспинового состояния в низкоспиновое состояние сопровождается сту-

Таблица 1. Спонтанный магнитный момент  $M_s$ , одноосная константа анизотропии  $K_1$ , температура Кюри  $T_c$ , критическое поле метамагнитного перехода вдоль с-оси  $B_c^{\parallel}$ , критическое поле метамагнитного перехода в базисной плоскости  $B_c^{\perp}$  и анизотропия намагниченности  $p = (M_{\parallel} - M_{\perp}) / M_s$  системы  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ . ВС – высокоспиновое состояние, НС – низкоспиновое состояние.

$\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$	$M_s, \mu_B/\text{fu}$ $T = 4.2$ К	$K_1, \text{K/fu}$ $T = 4.2$ К	$T_c, \text{K}$	$B_c^{\parallel}, \text{T}$ $T = 4.2$ К	$B_c^{\perp}, \text{T}$ $T = 4.2$ К	$p, \%$ $T = 4.2$ К
$x = 0$ (ВС)	7.12	63.8	649	-	-	12
0.1 (НС)	4.35	21.0	605	21	46	12 (BC) <sup>a)</sup>
0.2 (НС)	3.69	10.0	582	80	102	12
0.3 (НС)	2.13	5.2	376	-	-	12

<sup>a)</sup> Значение вычислялось для высокоспинового состояния в магнитных полях  $\approx 100$ Т.

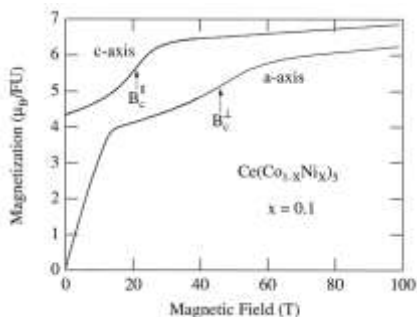


Рис. 3 Кривая намагничивания  $\text{Ce}(\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_5$  вдоль с-оси и в базисной плоскости в магнитных полях до 100 Т. Стрелками показаны критические поля метамагнитного перехода.

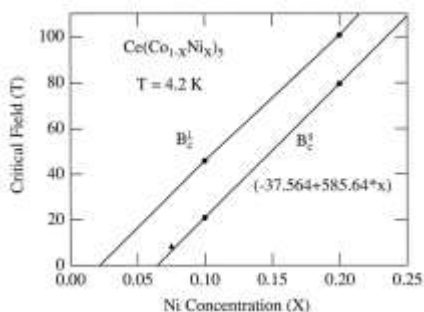


Рис. 4. Концентрационная зависимость критического поля метамагнитного перехода вдоль с-оси  $B_c^{\parallel}$  и в базисной плоскости  $B_c^{\perp}$  для системы  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$  с  $x = 0.1$  и 0.2. Треугольник – по данным работы [8] для  $x = 0.075$  для текстурованного образца.

пенчатым уменьшением  $K_1$ ,  $T_c$  и  $M_s$  в интервале концентраций  $0 < x < 0.1$ . Переход в низкоспиновое состояние приводит к аномальному поведению спонтанной намагниченности и константы анизотропии, на температурных зависимостях которых наблюдается экстремум в виде максимума.

Обнаружено, что критическое поле метамангнитного перехода увеличивается с ростом температуры, что обусловлено: а) увеличением критического поля по квадратичному закону, согласно теории Ямада спиновых флуктуаций при конечной температуре [12]; б) уменьшением молекулярного поля  $B_{ex}^{3g}$  действующее на 3g подрешетку со стороны 2с подрешетки  $B_{ex}^{3g} = n_{3g-2c} M_{2c}$  вследствие монотонного уменьшения  $M_{2c}$  с температурой.

В соединениях  $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_5$  обнаружена большая анизотропия намагниченности  $p = 12\%$ , при этом наблюдается её увеличение с ростом температуры, что не согласуется с теорией Каллена для анизотропии намагниченности [11]. Наблюдаемые эффекты можно объяснить, главным образом, промежуточной валентностью Ce и повышением валентности в сторону немагнитного  $Ce^{4+}$  состояния с ростом температуры.

По данным высокополевых измерений намагниченности до 120 Т построена фазовая (В-Т) диаграмма системы, представленная на рис. 4. В рамках теории молекулярного поля из анализа концентрационной зависимости критических полей метамангнитного перехода  $B_c(x)$  вычислено значение внутриподрешеточного Co-Co обменного параметра  $A_{CoCo} = 9.1 \cdot 10^{-22}$  Дж, используя выражения:

$$B_c(x) = B_c(0) - n_{CoCo} \Delta M_{Co}(x), \quad A_{CoCo} = \frac{2n_{CoCo} N_{Co} \mu_B^2}{Z_{CoCo}} \quad (1)$$

где  $n_{CoCo}$  - коэффициент молекулярного поля,  $\Delta M_{Co}(x)$  - уменьшение магнитного момента Co при росте концентрации никеля, которое можно вычислить, используя данные табл. 2 для  $M_s$  с  $x = 0.1$  и  $0.2$ ,  $N_{Co}$  - количество атомов Co на формульную единицу в  $CeCo_5$ ,  $Z_{CoCo} = 9$  - количество ближайших Co соседей для атома Co.

Определены локальные константы магнитокристаллической анизотропии кобальта в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях в системе  $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_5$  в позициях 2с и 3g из анализа поведения константы анизотропии и спонтанного магнитного момента. Обе локальные константы положительны, при этом  $K_1$  для псевдокубической позиции 3g значительно меньше по сравнению с таковой для псевдооднослойной позиции 2с:

$$K_{2c}^{HMS} = 17.9 \text{ K/Co}, \quad K_{3g}^{HMS} = 9.4 \text{ K/Co}, \\ K_{2c}^{LMS} = 8.3 \text{ K/Co}, \quad K_{3g}^{LMS} = 2.2 \text{ K/Co} \quad (2)$$

Расчеты, выполненные с учетом нейтронографических данных о преимущественном заполнении атомами Ni позиции 2с, дают количественное расхождение до 17%.

Нами были измерены продольные  $\lambda_c$  и поперечные магнитострикции  $\lambda_a$

монокристаллов системы  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$  при  $T = 4.2$  К в импульсных магнитных полях до 40 Т, показанные на рис. 5. Объемная магнитострикция  $\omega$  рассчитанная как  $\omega = \lambda_c + 2 \lambda_a$  также приведена на рисунке. В соединениях

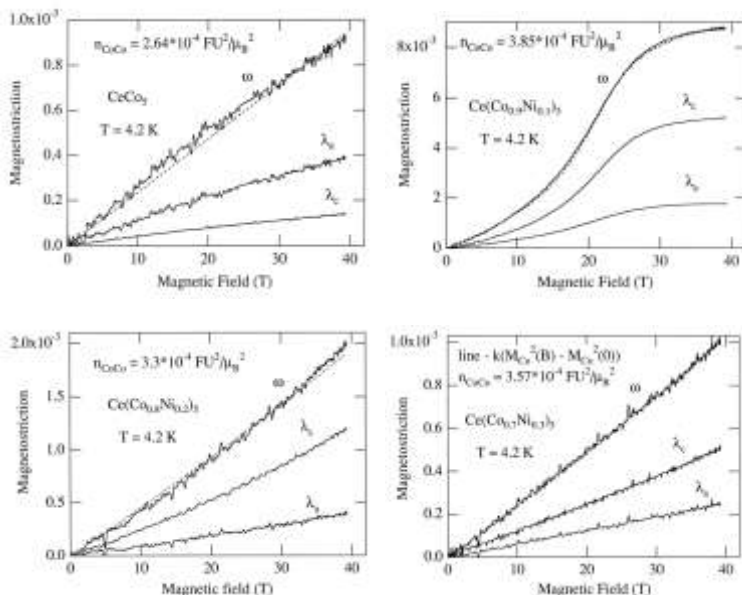


Рис. 5. Полевые зависимости продольной  $\lambda_c$ , поперечной  $\lambda_a$  и объемной  $\omega$  магнитострикции монокристаллов системы  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$  при  $T = 4.2$  К в импульсных магнитных полях до 40 Т. Пунктирная линия – расчетная кривая для обменной магнитострикции по формуле (3).

$\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$  обнаружена значительная объемная магнитострикция при метамгнитном фазовом переходе из низкоспинового в высокоспиновое состояние. Коэффициент магнитоупругой связи  $n_{\text{CoCo}} \approx 3.3 \cdot 10^{-4} (\mu_B/\text{fu})^{-2}$ , рассчитанный по формуле

$$\omega(H) = n_{\text{CoCo}} (M_{\text{Co}}^2(H) - M_{\text{Co}}^2(0)) \quad (3)$$

примерно в три – четыре раза больше по сравнению с таковым для систем со стабильным 3d-моментом, например  $\text{YCo}_5$ , что связано со значительным усилением магнитоупругого взаимодействия между атомами кобальта в области нестабильного состояния 3d-подрешетки.

Далее в работе подробно изучены магнитные свойства интерметаллидов на основе  $\text{YCo}_3$  и при легировании R- и Co-подсистемы. Соединения  $\text{RCO}_3$  имеют ромбоэдрическую кристаллическую структуру типа  $\text{PuNi}_3$ , в которой атомы Co занимают три кристаллографически неэквивалентных позиции: 3b, 6c и 18h и атомы R две позиции 3c(I) и 6c(II). Как уже отмеча-

лось, в  $\text{YCo}_3$  был обнаружен метамагнитный переход из низкоспинового в высокоспиновое состояние с привлечением сверхсильных магнитных полей порядка 100 Т [7]. В  $\text{YCo}_3$  наблюдаются два последовательных зонных метамагнитных перехода при  $B_{c1} = 60$  Т и  $B_{c2} = 82$  Т. При этом магнитный момент изменяется от  $0.72 \mu_B/\text{Co}$  до  $0.88 \mu_B/\text{Co}$  при первом метамагнитном переходе и от  $0.88 \mu_B/\text{Co}$  до  $1.23 \mu_B/\text{Co}$  при втором переходе. На основании нейтронографических данных был сделан вывод, что первый метамагнитный переход при  $H_{c1} = 60$  Т происходит на позициях 3b и 6c, тогда как второй метамагнитный переход при  $H_{c2} = 82$  Т на позициях 18h.

В системе  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$  обнаружен и подробно изучен двухступенчатый переход магнитного момента Co из низкоспинового состояния в высокоспиновое с ростом концентрации Fe, обусловленный, главным образом, увеличением молекулярного поля, действующего на подрешетку Co со стороны Fe подрешетки. Замещение кобальта на железо в  $\text{YCo}_3$  приводит к быстрому уменьшению критических полей обоих переходов и соединения с  $x > 0.12$  находятся в высокоспиновом состоянии и в них не наблюдаются метамагнитные переходы, как показано на рис. 6. Переход в высокоспиновое состояние приводит к аномальному поведению спонтанной намагниченности и константы анизотропии, на температурных зависимостях которых наблюдается экстремум. По данным высокополевых измерений намагниченности до 100 Т построена фазовая (B-T) диаграмма системы, представленная на рис. 7. Основные магнитные характеристики системы  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$  при  $0 \leq x \leq 0.15$  представлены в табл. 2.

На основе полученных экспериментальных данных по концентрационной зависимости первого и второго критических полей метамагнитного

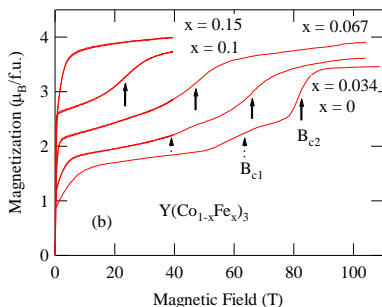


Рис. 6. Кривые намагничивания изотропных образцов системы  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$  при  $T = 4.2$  К в сверхсильных магнитных полях до 100 Т. Стрелками обозначены поля метамагнитных переходов.

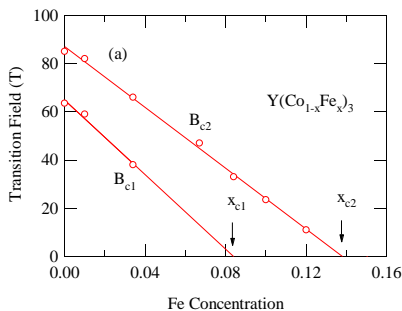


Рис. 7. Концентрационная зависимость первого ( $B_{c1}$ ) и второго ( $B_{c2}$ ) критического поля метамагнитного перехода системы  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$  с  $0 \leq x \leq 0.15$ .

Таблица 2. Спонтанный магнитный момент  $M_s$ , константа анизотропии  $K_1$ , первое  $B_{c1}$  и второе  $B_{c2}$  поле метамagnetного перехода и температура Кюри  $T_c$  системы  $Y(Co_{1-x}Fe_x)_3$ .

$Y(Co_{1-x}Fe_x)_3$ $x =$	$M_s$ ( $\mu_B/3d$ atom) $T = 4.2$ K	$K_1$ (K/f.u.) $T = 4.2$ K	$B_{c1}$ (T) $T = 4.2$ K	$B_{c2}$ (T) $T = 4.2$ K	$T_c$ (K)
0 <sup>a)</sup>	0.51	4.06	63.5	85	301
0.034	0.58	2.81	38	66	390
0.067	0.71	1.15	-	47	429
0.1	0.86	0.38	-	23.5	478
0.15	1.24	5.2	-	-	533
1.0 <sup>b)</sup>	1.65	- 6.9	-	-	545

a), b)

Данные получены из измерений на монокристаллах.

перехода в системах  $Y(Co_{1-x}Fe_x)_3$  и  $Y(Co_{1-x}Ni_x)_3$  в приближении молекулярного поля с учетом изменения магнитного момента (1) вычислено значение внутривещного  $3d-3d$  обменного параметра  $A_{TT} = 8.4 \cdot 10^{-22}$  Дж и сделан вывод, что критические поля метамagnetного перехода в системах  $Y(Co_{1-x}Fe_x)_3$  испытывают влияние в основном со стороны Fe подрешетки, а для  $Y(Co_{1-x}Ni_x)_3$  уменьшение критических полей связано с ослаблением молекулярного поля, действующего на подрешетку Co.

По данным исследования магнитных свойств текстурованных порошковых образцов обнаружено, что концентрационная зависимость константы анизотропии  $K_1(x)$  в системе  $Y(Co_{1-x}Fe_x)_3$  имеет аномальный вид: в области концентраций  $0 \leq x \leq 0.2$ :

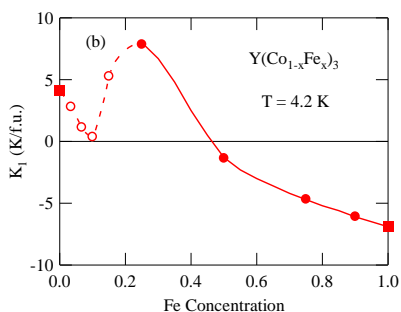


Рис. 8. Концентрационная зависимость константы анизотропии  $K_1$   $Y(Co_{1-x}Fe_x)_3$  системы в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0.15$  (а) и  $0 \leq x \leq 1$ . Данные при  $0.25 \leq x \leq 0.9$  взяты из работы [13] (темные кружки). Темными квадратами показаны значения полученные нами на монокристаллических образцах  $YCo_3$  и  $YFe_3$ .

$K_1$  быстро уменьшается с ростом концентрации Fe и затем увеличивается после глубокого минимума при  $x = 0.1$  (рис. 8). Показано, что аномальное поведение  $K_1(x)$  в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 0.2$  связано с двумя ступенчатыми увеличениями магнитного момента Co при двух метамagnetных переходах и локальной константой анизотропии в трех кристаллографически неэквивалентных позициях различного знака. Используя экспериментальные значения  $K_1$  для  $x = 0, 0.1, 0.15$  и значения локальных магнитных моментов Co для трех



состояний были вычислены локальные константы анизотропии в позициях 3b, 6c и 18h для исходного соединения  $YCo_3$ :  $K_{Co}^{3b} = -1.8K$ ,  $K_{Co}^{6c} = 6.5K$ ,  $K_{Co}^{18h} = 0.16K$ . Полученные данные хорошо согласуются с данными по  $^{57}Fe$  Мессбауэровской спектроскопии [14] и рассчитанными в рамках модели точечных зарядов [15]. Вычисление локальных констант с учетом того преимущественного замещения атомами Fe атомов Co, а также пользуясь разумными значениями локальных констант анизотропии Fe с противоположным знаком по отношению к локальным константам Co приводит к изменению величин в пределах не более 20%.

Далее в работе рассматривается изменение магнитных свойств при замещении в редкоземельной подрешетке, а именно немагнитного Y на магнитный Nd. В системе  $(Y_{1-x}Nd_x)Co_3$  с магнитной редкоземельной подрешеткой обнаружен и подробно изучен двухступенчатый переход магнитного момента Co из низкоспинового состояния в высокоспиновое с ростом концентрации Nd, обусловленный, главным образом, увеличением молекулярного поля, действующего на подрешетку Co со стороны подрешетки Nd. Такое ступенчатое возрастание магнитного момента Co также оказывает влияние на концентрационную зависимость температуры Кюри: температура Кюри растет практически линейно с ростом концентрации Nd до  $x \approx 0.4$  и затем также практически линейно, но уже с другим наклоном до  $x \approx 0.9$ . Значение  $x \approx 0.4$  соответствует завершению первого метамгнитного перехода вследствие действия обменного поля со стороны подрешетки Nd. Выше этой точки температура Кюри растет более медленно до завершения второго метамгнитного перехода при  $x \approx 0.85$ .

Для соединений  $(Y_{1-x}Nd_x)Co_3$  находящихся в низкоспиновом состоянии переход в высокоспиновое состояние может быть индуцирован при приложении магнитного поля. Кривые намагничивания системы  $(Y_{1-x}Nd_x)Co_3$  представлены на рис. 9.

На основе полученных экспериментальных данных по концентрационным зависимостям первого и второго метамгнитных переходов системы  $(Y_{1-x}Nd_x)Co_3$  (рис. 10) в рамках теории молекулярного поля, где уменьшение критического поля метамгнитного поля связано с увеличением обменного поля

$$B_{CoR} = Z_R A_{RCo} (g_I - 1) J / \mu_B, \quad (3)$$

действующего на подрешетку Co со стороны подрешетки Nd, вычислен параметр межподрешеточного обменного Nd-Co взаимодействия  $A_{RCo} = 2.0 \cdot 10^{-22}$  Дж. Небольшое различие в наклоне кривых на рис. 10 вероятнее всего связано с тем, что метамгнитные переходы осуществляются на различных кристаллографических позициях кобальта.

Полученные экспериментальные данные для текстурированных порошковых образцов системы  $(Y_{1-x}Nd_x)Co_3$  обобщены в виде магнитных фазовых

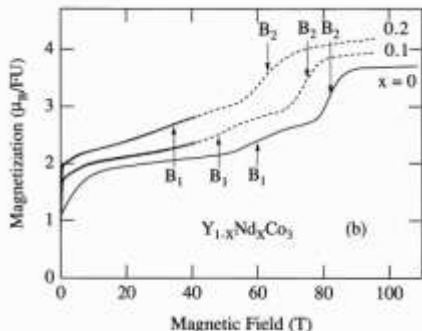
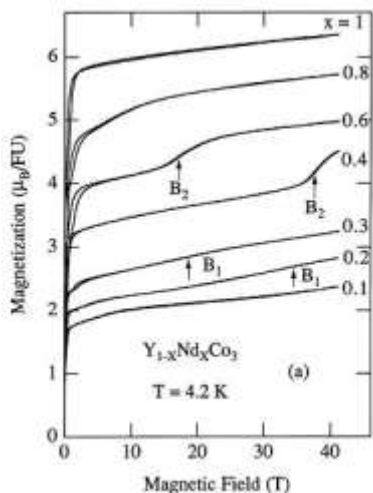


Рис. 9. Кривые намагничивания системы  $(Y_{1-x}Nd_x)Co_3$  в сильных магнитных полях до 40 Т (а) и сверхсильных магнитных полях до 110 Т (б) при  $T = 4.2$  К для изотропных порошковых образцов. Стрелками показаны критические поля первого ( $B_1$ ) и второго ( $B_2$ ) метамгнитных переходов.

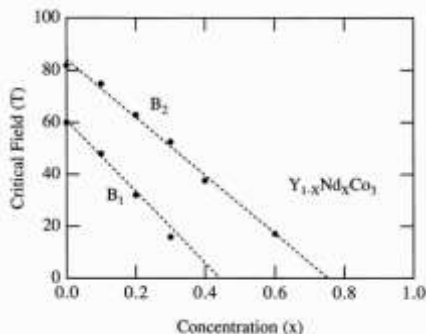


Рис. 10. Концентрационные зависимости первого и второго ( $B_1$  и  $B_2$ ) метамгнитных переходов системы  $(Y_{1-x}Nd_x)Co_3$ .

диаграмм (рис. 11). С разными по знаку и величине локальными константами анизотропии позиций кобальта, ответственных за первый и второй метамгнитные переходы, связано anomальное поведение магнитной фазовой диаграммы системы  $(Y_{1-x}Nd_x)Co_3$ . В системе  $(Y_{1-x}Nd_x)Co_3$  поля первого и второго метамгнитного переходов становятся равными нулю при  $x \approx 0.4$  и  $x \approx 0.8$ , соответственно.  $T_{s1}$  скачком возрастает и  $B_{s\perp}$  становится очень малым в области концентраций  $x \approx 0.4$ , когда одноосная анизотропия подрешетки Co значительно уменьшается после первого метамгнитного перехода. Уменьшение  $B_{s\parallel}$  в области концентраций  $0.8 \leq x \leq 1.0$  связано с увеличением одноосной анизотропии подрешетки Co после второго метамгнитного перехода.

Далее в работе обсуждаются аномалии высокополевых кривых намагничивания интерметаллидов  $RCO_3$  с тяжелыми  $R = Ho, Er, Tm$  для монокристаллических образцов в полях до 40 Т и текстурованных образцов в полях до 110 Т (рис. 12). В рамках теории молекулярного поля вычислены

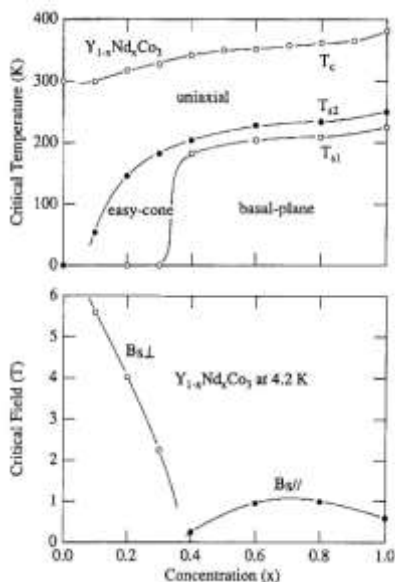


Рис. 11. Магнитная фазовая  $x$ - $T$  и  $x$ - $B$  диаграмма системы  $(Y_{1-x}Nd_x)Co_3$ .  $T_c$  – температура Кюри,  $T_{d1}$  – температура спин-переориентационного перехода ОЛН от базисной плоскости к конуса легких осей,  $T_{d2}$  – температура спин-переориентационного перехода ОЛН от конуса легких осей к  $c$ -оси,  $B_{s\parallel}$  – критическое поле перехода из коллинеарной в неколлинеарную магнитную структуру при намагничивании вдоль  $c$ -оси (ОТН),  $B_{s\perp}$  – критическое поле перехода из коллинеарной в неколлинеарную магнитную структуру при намагничивании в базисной плоскости соединений в области конуса легких осей ( $x \approx 0.1 \div 0.3$ ).

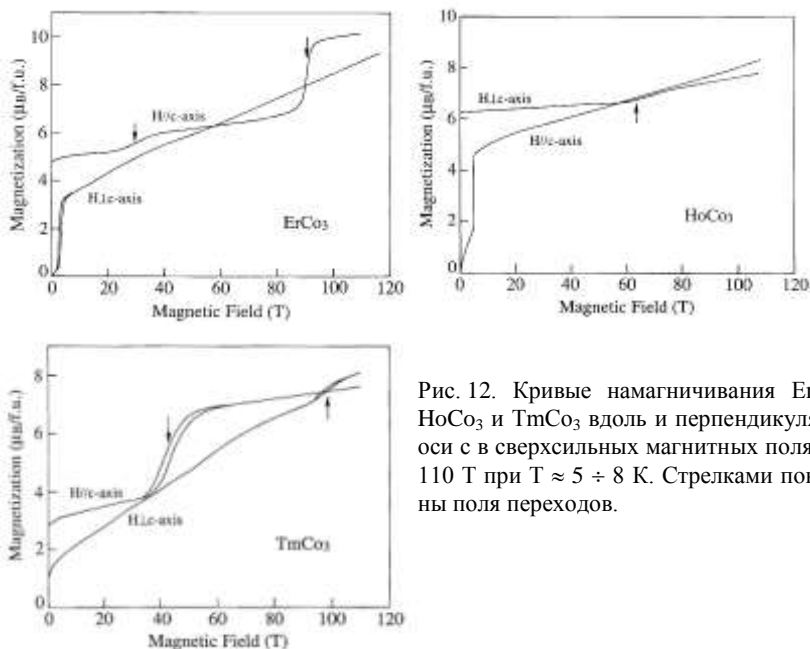


Рис. 12. Кривые намагничивания  $ErCo_3$ ,  $HoCo_3$  и  $TmCo_3$  вдоль и перпендикулярно оси  $c$  в сверхсильных магнитных полях до 110 Т при  $T \approx 5 \div 8$  К. Стрелками показаны поля переходов.

Таблица 3. Параметры обменного R-Co взаимодействия между R и Co спинами  $J_{RCo}$  для  $RCO_3$  интерметаллидов. Значение для R = Gd по данным работы [16].

$RCO_3$ , R =	Nd	Gd	Ho	Er
$A_{RCo}, \times 10^{-22}$ Дж	2.0	1.66	1.47	1.47

$xGd_x)Co_3$ . Величина  $A_{RCo}$  уменьшается с ростом номера РЗМ, в согласии с моделью Кампбела [17], согласно которой обменное взаимодействие между R- и 3d-металлами пропорционально эффективному 4f-5d обменному интегралу  $\Gamma_{fd}$  редкой земли, который больше для легких редкоземельных металлов из-за разницы в пространственной протяженности 4f- и 5d-электронов. Вследствие лантаноидного сжатия расстояние между 4f и 5d оболочками уменьшается и  $\Gamma_{fd}$  убывает с ростом номера элемента в ряду лантаноидов.

Для того, чтобы установить возможность концентрационного перехода из высокоспинового состояния Co в низкоспиновое, были проведены исследования магнитных свойств и кристаллической структуры систем на основе  $Y_2Co_7$ :  $(Y_{1-x}Zr_x)_2Co_7$ ,  $(Y_{1-x}U_x)_2Co_7$  и  $Y_2(Co_{1-x}Al_x)_7$ . Можно ожидать, что переход из высокоспинового состояния Co в исходном  $Y_2Co_7$  в низкоспиновое состояние будет происходить при замещении трехвалентного Y четырехвалентным  $Zr^{4+}$  или атомами U с промежуточной между 5 и 6 валентностью вследствие заполнения 3d-зоны добавочными валентными электронами. При замещении магнитного Co на немагнитный Al должно происходить значительное ослабление 3d-3d обменного взаимодействия. Было обнаружено, что магнитный момент, температура Кюри и константа анизотропии монотонно уменьшаются с ростом концентрации замещающего элемента. Величина среднего магнитного момента кобальта уменьшается до значения, характерного для  $YCo_3$ , однако скачкообразного перехода в низкоспиновое состояние, как по концентрации, так и по полю, характерного для метамагнитного перехода, обнаружено не было, вероятно вследствие размытия метамагнитного перехода из-за появления различных молекулярных полей действующих на позиции кобальта, ответственных за метамагнитный переход при различном локальном окружении.

В заключительном параграфе исследовано влияние давления на магнитный момент Co в интерметаллидах с высокоспиновым и низкоспиновым состоянием. Исследовались интерметаллиды с немагнитным R с высокоспиновым и стабильным состоянием магнитного момента ( $Y_2Co_7$ ,  $LaCo_5$ ), с высокоспиновым состоянием магнитного момента вблизи перехода в низкоспиновое состояние ( $CeCo_5$ ) и в низкоспиновом состоянии

параметры обменного R-Co взаимодействия  $A_{ErCo}$  и  $A_{HoCo}$ , представленные в табл. 3, вместе с ранее полученным нами значением  $A_{NdCo}$ , а также  $A_{GdCo}$  для  $GdCo_3$ , полученным в работе [16] из анализа процесса намагничивания системы  $(Y_{1-x}$

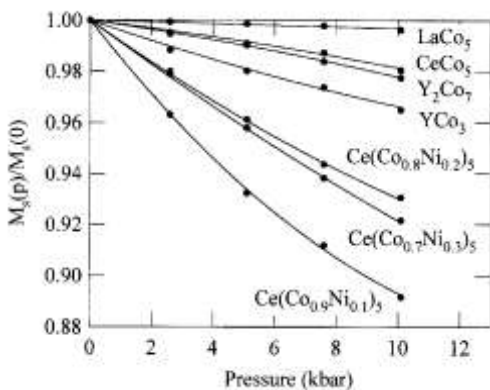


Рис. 13. Зависимость относительной спонтанной намагниченности  $M_s(p)/M_s(0)$  от давления для соединений  $YCo_3$ ,  $Y_2Co_7$ ,  $LaCo_5$  и  $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_5$  при  $T = 4.2$  К.

магнитного момента ( $YCo_3$ ,  $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_5$ ,  $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ). Измерения проводились на монокристаллических образцах (рис. 13). Обнаружено, что магнитный момент  $Co$  максимально уменьшается при приложении давления для соединений находящихся в области нестабильного магнитного момента  $Co$ . Установлено, что скорость роста  $|\partial \ln M_s / \partial p|$  возрастает (то есть  $\partial^2 M_s / \partial^2 p > 0$ ) для соединений с высокоспиновым состоянием магнитного момента  $Co$  и убывает (то есть

$\partial^2 M_s / \partial^2 p < 0$ ) для соединений с низкоспиновым состоянием магнитного момента  $Co$ , что связано с различной скоростью изменения магнитного момента в низкоспиновом и высокоспиновом состояниях.

## ГЛАВА 2. Зонный метамагнитный фазовый переход в ферромагнитное состояние в зонных магнетиках с парамагнитной 3d-подсистемой $RCO_2$ и 5f-подсистемой $U_{1\pm x}Co_{1\mp(1/2)x}Al_{1\mp(1/2)x}$

В настоящей части диссертационной работы впервые проводилось комплексное исследование коллапса магнитного момента кобальта системы  $Er_{1-x}Lu_xCo_2$  при приложении магнитного поля. Была детально изучена обменная магнитострикция в парамагнитном и ферромагнитном состояниях систем  $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$  и  $Lu(Co_{1-x}Ga_x)_2$ . Также был изучен индуцируемый магнитным полем зонный метамагнитный переход 5f-зоны из парамагнитного в ферромагнитное состояние в системе  $U_{1\pm x}Co_{1\mp(1/2)x}Al_{1\mp(1/2)x}$  и проведено сравнение с таковым в подсистеме кобальта в соединениях на основе  $RCO_2$ .

Соединения  $RCO_2$  с немагнитным  $R = Y, Lu$  являются обменно-усиленными парамагнетиками Паули, в которых, как отмечалось, вследствие особенностей зонной структуры при приложении магнитного поля происходит зонный метамагнитный фазовый переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние в магнитном поле  $B_c$  порядка 70 Т [5, 6]. Метамагнитный фазовый переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние в подрешетке кобальта может происходить не только при приложении магнитного поля, но и под действием обменного поля со стороны магнитной R-подрешетки в  $RCO_2$  интерметаллидах с магнитным R. При этом в

соединениях с тяжелыми R, в которых большой магнитный момент R-подрешетки направлен антипараллельно Со-подрешетки, при приложении магнитного поля может происходить обратный процесс – коллапс магнитного момента Со, то есть переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Возможности такого перехода впервые было предсказано Леви-титим в работе по исследованию магнитных свойств системы  $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$  [18]. Анализируя концентрационную зависимость намагниченности, было вычислено критическое поле метамagnetного перехода (коллапса) равным 15 Т, но непосредственно на кривых намагничивания переход не был обнаружен, а об его свидетельстве было предположено из косвенных измерений магнитострикции в интерметаллиде  $\text{Er}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Co}_2$ .

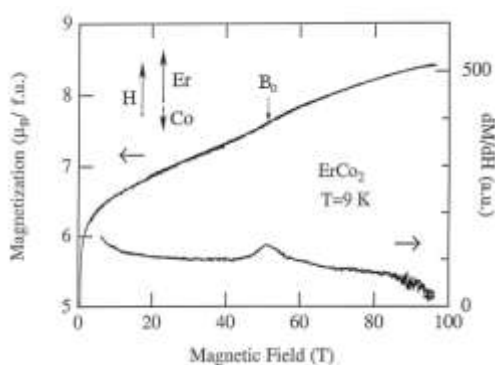


Рис. 14. Кривая намагничивания  $\text{ErCo}_2$  в сверхсильном магнитном поле до 100 Т. Стрелкой показан метамagnetный переход (коллапс) в критическом поле  $B_c$ . Также приведена кривая  $dM/dB$ .

Кривая намагничивания  $\text{ErCo}_2$  в сверхсильном магнитном поле до 100 Т показана на рис. 14. Коллапс магнитного момента Со происходит в критическом поле  $B_c = 52$  Т, определенном по максимуму пика на зависимости  $dM/dB$ . Полученные результаты позволяют вычислить параметр междоузельного обменного  $\text{Er-Co}$  взаимодействия  $J_{\text{ErCo}} = 1.3 \cdot 10^{-22}$  Дж. между  $\text{Er}$  и  $\text{Co}$  спинами используя выражение (3) и значение критического поля метамagnetного перехода  $B_c = 74$  Т для  $\text{LuCo}_2$ .

При увеличении концентрации немагнитного  $\text{Lu}$  в системе  $\text{Er}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Co}_2$  поле метамagnetного перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние Со-подрешетки уменьшается, при этом обменная магнитострикция значительно уменьшается в тех же магнитных молях, в который происходит коллапс магнитного момента Со (рис. 15). Отрицательный знак обменной магнитострикции свидетельствует о коллапсе магнитного момента Со.

При рассмотрении эффекта коллапса магнитного момента возможно два основных механизма перехода атомов кобальта из ферромагнитного в парамагнитное состояние: 1) величина ферромагнитного момента Со монотонно уменьшается до нулевого значения; 2) переход происходит за счет увеличения числа парамагнитных атомов Со и уменьшения числа ферромагнитных атомов. С целью изучения магнитного состояния атомов Со на

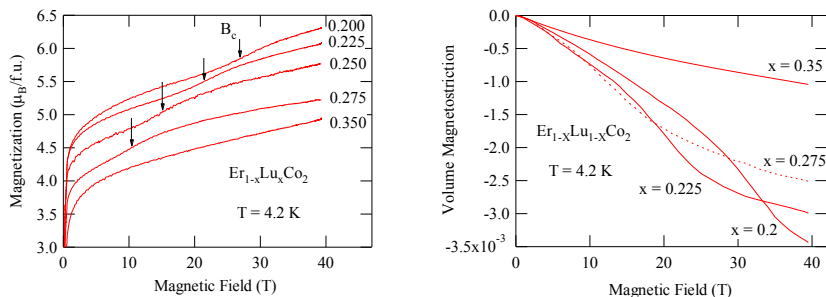


Рис. 15. Полевые зависимости магнитного момента и обменной магнитострикции системы  $\text{Er}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Co}_2$  в магнитных полях до 40 Т при  $T = 4.2$  К.

микроскопическом уровне были изучены спектры ЯМР системы  $\text{Er}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Co}_2$  при  $T = 4.2$  К для составов с различными  $x$ . В интервале концентраций с ферромагнитным состоянием Со-подрешетки ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) резонансные сигналы Со наблюдаются вдали от позиции  $^{59}\text{K} = 0$  (К – сдвиг Найта). Этот факт свидетельствует о том, что атомы Со несут магнитный момент, который дает значительное сверхтонкое поле на ядрах Со. С другой стороны, в районе концентраций  $0.4 \leq x \leq 0.5$  только парамагнитные Со сигналы детектируются около  $^{59}\text{K} = 0$ . При промежуточной концентрации  $x = 0.35$  присутствует широкий пик, состоящий из двух типов резонансных сигналов, свидетельствуя о сосуществовании ферромагнитных и парамагнитных атомов Со. Данные результаты подтверждают вывод о том, что в интервале концентраций  $0.3 < x < 0.4$  магнитный момент Со переходит из ферромагнитного в парамагнитное состояние. При этом переход происходит за счет уменьшения числа ферромагнитных атомов и увеличения числа парамагнитных атомов.

Критическое поле метамagnetного перехода в  $\text{YCo}_2$  и  $\text{LuCo}_2$  можно понизить при замещении Со на ряд 3d металлов, что делает более удобным их исследование с точки зрения экспериментальной техники. В системах  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  и  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  критическое поле метамagnetного перехода уменьшается с ростом  $x$  и выше критической концентрации  $x_c \approx 0.12$  обе системы становятся ферромагнитными. Такое поведение объясняется расчетами зонной структуры  $\text{YCo}_2$  при замещении Со на Al, согласно которым происходит значительное изменение формы кривой  $N(\epsilon)$  вблизи уровня Ферми в результате гибридизации между 3d состояний Со и 3p состояний замещающего немагнитного металла. При этом локальный пик ниже  $N(\epsilon_F)$  размывается и максимум пика приближается к  $\epsilon_F$ , что приводит к росту  $N(\epsilon_F)$  и, как результат, уменьшению  $B_c$ . Кривые намагничивания и обменная магнитострикция в полях до 40 Т при 4.2 К приведены на рис. 16 для систем  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  и  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ . Все соединения, за исключением

$\text{Lu}(\text{Co}_{0.88}\text{Ga}_{0.12})_2$ , являются парамагнетиками при  $H = 0$ . С целью определения коэффициента магнитоупругой связи  $n_{dd}$  (см. (3)), были построены кривые обменной магнитострикции как функция квадрата магнитного момента  $M^2(B)$  для парамагнитного состояния и как функция  $[M^2(B) - M^2(B_c^+)]$  для ферромагнитного состояния,  $B_c^+$  определяется как поле, при котором метамгнитный переход исчезает. Рассчитанная величина  $n_{dd}$  при 4.2 К для парамагнитного и ферромагнитного состояний приведена в Таблице 4.

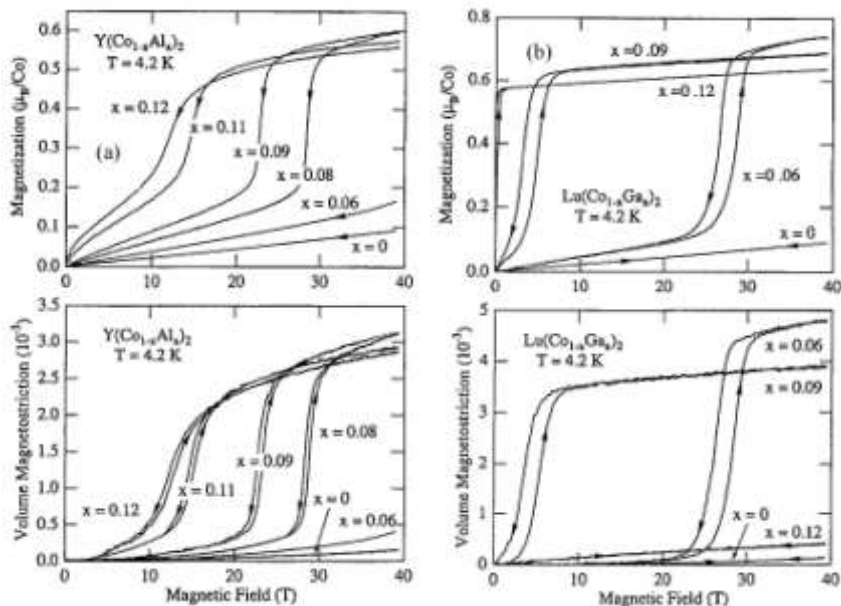


Рис. 16. Кривые намагничивания и обменная магнитострикция в полях до 40 Т при 4.2 К для систем  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  (a) и  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  (b).

Таблица 4. Величина  $n_{dd}$  для систем  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  и  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  при 4.2 К для парамагнитного (P) и ферромагнитного (F) состояний.

x	$\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$						$\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$			
	0	0.06	0.08	0.09	0.11	0.12	0	0.06	0.09	0.12
$n_{dd} (P) (10^{-3}(\mu_B/\text{Co})^{-2})$	15.0	14.9	10.7	10.5	10.4	10.3	15.2	10.1		
$n_{dd} (F) (10^{-3}(\mu_B/\text{Co})^{-2})$			7.7	8.2	8.0	8.4		5.0	5.0	4.9

Установлено, что в системах  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  и  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  коэффициент магнитоупругой связи  $n_{dd}$  при 4.2 К для парамагнитного состояния практи-



чески постоянен до концентрации  $x \approx 0.06$ , затем скачком понижается при  $0.06 < x < 0.08$  и при  $0.08 \leq x \leq 0.12$  уменьшается незначительно. В ферромагнитном состоянии  $n_{dd}$  не зависит от  $x$  и значительно ниже, чем в парамагнитном. Для объяснения аномального поведения  $n_{dd}$  была предложена модель на основе теории Такахаши [19] с учетом нулевых спиновых флуктуаций.

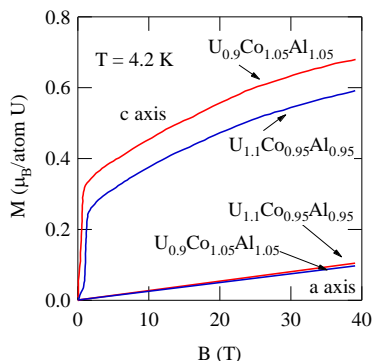


Рис. 17. Кривые намагничивания  $U_{0.9}Co_{1.05}Al_{1.05}$  и  $U_{1.1}Co_{0.95}Al_{0.95}$  вдоль а и с осей в магнитных полях до 40 Т при  $T = 4.2$  К.

орбитального момента приводят к одноосной анизотропии в изоструктурных UTX соединениях (Т - переходный металл, Х – р металл). В данной части работы приводятся результаты исследования магнитных свойств монокристаллов соединения  $U_{0.9}Co_{1.05}Al_{1.05}$ , в котором наблюдается небольшой спонтанный магнитный момент  $\mu \approx 0.05 \mu_B$ , и  $U_{1.1}Co_{0.95}Al_{0.95}$ , находящемся полностью в парамагнитном состоянии (рис. 17). Приводится сравнение 3d и 5f зонного метамагнетизма.

### ГЛАВА 3. Индуцируемые водородом магнитные фазовые переходы в редкоземельных и актинидных интерметаллидах с кобальтом ( $RCO_3$ , $R_2Co_7$ , $RCO_5$ )

В настоящей части работы проводилось исследование магнитных и кристаллографических свойств гидридов редкоземельных и актинидных интерметаллидов с кобальтом  $RCO_3H_x$ ,  $R_2Co_7H_x$ ,  $RCO_5H_x$  с различной концентрацией водорода. Значительная часть результатов была получена на массивных монокристаллических образцах, используя специально разработанную методику гидрирования.

Кристаллическая решетка интерметаллических соединений  $RCO_3$  отличается от кристаллической решетки  $R_2Co_7$  чередованием структурных бло-

В заключительной части главы 2 приводятся результаты исследования магнитных свойств монокристаллов соединения  $UCoAl$ , являющимся единственным известным 5f зонным метамагнетиком, в котором происходит метамагнитный переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное, критическое поле составляет примерно  $B_c \sim 1$  Т и индуцируемый магнитный момент  $\mu \approx 0.3 \mu_B$ . Интерметаллическое тройное соединение  $UCoAl$  имеет гексагональную  $ZrNiAl$  структуру, состоящую из чередующихся вдоль оси с слоев U-Co и Co-Al. Сильная связь 5f электронов в базисной плоскости вместе с присутствием

ков  $\text{RCO}_2$  и  $\text{RCO}_5$  вдоль оси с: для  $\text{RCO}_3$  это отношение составляет 2 : 1, в отличие от 2 : 2 для  $\text{R}_2\text{Co}_7$ . Изоструктурные соединения  $\text{RCO}_3$  и  $\text{R}_2\text{Co}_7$  имеют схожие фазовые диаграммы р-Т-х (давление – температура – концентрация водорода). Фазовая диаграмма р-Т-х системы  $\text{YCo}_3\text{H}_x$ , также как и  $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_x$ , характеризуется тремя соответствующими гидридными фазами, стабильными при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении:  $\alpha$ -фаза с  $0 \leq x < 0.1$  ( $0 \leq x < 0.2$  для  $\text{Y}_2\text{Co}_7$ ) - неупорядоченный твердый раствор водорода в кристаллической решетке;  $\beta$ -фаза с  $1.0 \leq x \leq 1.9$  ( $1.5 \leq x \leq 3.0$  для  $\text{Y}_2\text{Co}_7$ ), имеющая две модификации  $\beta_1$  с  $1 \leq x \leq 1.5$  ( $1.5 \leq x \leq 2.2$  для  $\text{Y}_2\text{Co}_7$ ) и  $\beta_2$  с  $1.5 \leq x \leq 1.9$  ( $2.2 \leq x \leq 3.0$  для  $\text{Y}_2\text{Co}_7$ ) ;  $\gamma$ -фаза с  $3.2 \leq x \leq 4$ . ( $6.0 \leq x \leq 6.7$  для  $\text{Y}_2\text{Co}_7$ ).

Установлено, что кристаллическая структура сохраняется в  $\beta$ -фазе, тогда как в  $\gamma$ -фазе появляются небольшие орторомбические искажения в базисной плоскости  $\delta = (b/\sqrt{3} - a)/a$ , связанные с упорядочением водорода. Для  $\text{YCo}_3\text{H}_{3.9}$  при  $T = 4.2$  величина  $\delta = 1\%$  и уменьшается до 0.2% при комнатной температуре. Для  $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_{6.7}$  при  $T = 4.2$  величина  $\delta = -1.5\%$  и уменьшается до  $-1.2\%$  при комнатной температуре. Гидрирование приводит к значительному изменению коэффициентов теплового расширения вплоть до смены их знака. По данным нейтронографических исследований дейтеридов  $\gamma$ -фазы  $\text{RCO}_3\text{D}_x$ ,  $R = \text{Y}, \text{Er}$  при комнатной температуре в парамагнитном состоянии сделано заключение, что водород заполняет три типа междоузлий  $36i_1$ ,  $18h_2$ ,  $36i_2$  с параметром заполнения 90%, 35%, 10% соответственно.

С магнитной точки зрения  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы гидридов  $\text{YCo}_3\text{H}_x$  значительно различаются: в  $\beta_1$ - и  $\gamma$ -фазах исчезает спонтанный магнитный момент, тогда как ферромагнетизм восстанавливается для  $\beta_2$ -фазы. При приложении магнитного поля в  $\beta_1$ - и  $\gamma$ -фазах наблюдается метамагнитный переход. В работе [9] данное поведение объяснялось тем, что гидрирование приводит к парамагнитному состоянию 3d-подсистемы, при приложении магнитного поля в которой наблюдается зонный метамагнитный переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние.

В диссертационной работе показано, что магнитное упорядочение подрешетки Co в  $\gamma$ -фазе гидридов  $\text{YCo}_3\text{H}_x$  становится антиферромагнитным по сравнению с ферромагнитным упорядочением в исходном соединении  $\text{YCo}_3$ . При намагничивании гидрида вдоль с-оси происходит метамагнитный спин-флип АФ-Ф переход, а не зонный переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Об этом свидетельствуют совокупность следующих фактов: 1). На температурной зависимости намагниченности наблюдается острый пик намагниченности при  $T_N \sim 200$  К, характерный для антиферромагнетиков. Для парамагнитного основного состояния характерен широкий максимум восприимчивости. 2). Критическое поле метамаг-

нитного перехода  $B_c$  монотонно убывает до  $T_N$ , что характерно для спин-флип АФ-Ф метамагнитного перехода. Для парамагнитного основного состояния характерно  $B_c(T) \propto T^2$ , при этом метамагнитный переход исчезает при температуре выше  $T \approx 100$  К. 3). На температурной зависимости удельной теплоёмкости  $C_p$  наблюдается пик при  $T_N$ , характерный для магнитного фазового перехода второго рода. Для парамагнитного основного состояния  $C_p(T)$  является гладкой кривой. 4). Согласно Мёссбауэровским исследованиям гидрида  $Y(Co_{0.96}^{57}Fe_{0.04})_3H_{4.1}$ , который сохраняет основные свойства  $\gamma$ -фазы гидридов  $YCo_3H_{\sim 4}$ , 3d-подрешётка находится в магнитоупорядоченном, а не в парамагнитном состоянии. Мёссбауэровские спектры  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы гидридов  $Y_2(Co, Fe^{57})_7$  с малой добавкой изотопа  $Fe^{57}$ , практически не влияющей на магнитные свойства исходных соединений, также подтверждают магнитоупорядоченное, а не парамагнитное состояние Со-подрешетки.

Кривые намагничивания монокристаллов гидридов  $Y_2Co_7H_x$  вдоль с-оси и в базисной плоскости при  $T = 4.2$  К показаны на рис. 18. Основные магнитные характеристики гидридов  $YCo_3H_x$  и  $Y_2Co_7H_x$  приведены в табл. 5. В гидридах  $Y_2Co_7$  в  $\beta_2$ -фазе происходит Ф-АФ фазовый переход с повышением температуры, тогда как гидриды  $YCo_3$  остаются в ферромагнитном состоянии во всем интервале температур магнитоупорядоченного состояния. Особенностью гидридов  $Y_2Co_7H_x$  в  $\gamma$ -фазе является наличие высокой для метамагнетиков температурой Нееля ( $T_N \approx 470$  К) и сравнительно низким интервалом критических полей метамагнитного перехода при 300 К 11.4—14.4 кЭ. Это впервые позволило нам напрямую наблюдать доменную структуру в области метамагнитного перехода при комнатной температуре и установить, что индуцируемый магнитным полем метамагнитный АФ-Ф переход в гидридах  $\gamma$ -фазы  $Y_2Co_7H_x$  происходит путем перехода I рода путем зарождения и роста Ф-фазы в АФ-матрице.

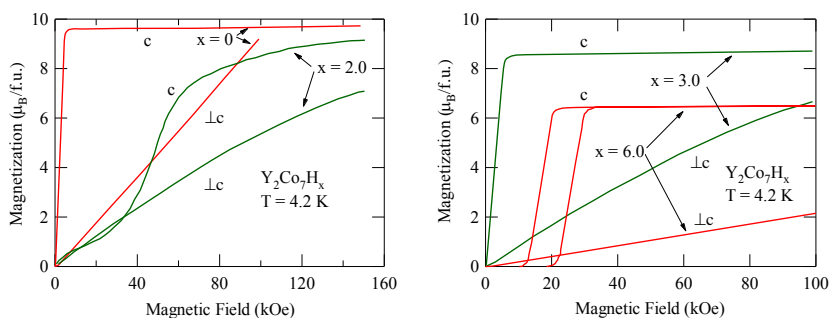


Рис. 18. Кривые намагничивания монокристаллов  $Y_2Co_7H_x$  вдоль с-оси и в базисной плоскости при  $T = 4.2$  К для  $x = 0, 2.0, 3.0, 6.0$ .

Таблица 5. Основные кристаллографические и магнитные характеристики гидридов  $YCo_3H_x$  и  $Y_2Co_7H_x$ .  $\mu_{Co}$  – спонтанный магнитный момент при  $T = 4.2$  К,  $\mu_{UHF}$  – магнитный момент в сверхсильном магнитном поле  $B = 110$  Т (130 Т для  $YCo_3H_{1.0}$ ) при  $T = 4.2$  К,  $B_c(iti)$  – критическое поле зонного метамагнитного перехода из низкоспинового в высокоспиновое состояние при  $T = 4.2$  К,  $B_c(s-f)$  – критическое поле спин-флип метамагнитного перехода из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние при  $T = 4.2$  К.

Соединение	Фаза	a (Å)	c (Å)	$\mu_{Co}$ , ( $\mu_B/Co$ )	$\mu_{UHF}$ , ( $\mu_B/Co$ )	$B_c(iti)$ (Т)	$B_c(s-f)$ (Т)	$T_c$ , $T_N$ (К)
$YCo_3$ Ф	–	5.020	24.375	0.65	1.23	60 и 82	–	301
$YCo_3H_{1.0}$ АФ	$\beta_1$	5.018	25.74	0	0.86	–	110	273
$YCo_3H_{1.8}$ Ф	$\beta_2$	5.014	26.75	0.65	1.16	5 и 15	–	237
$YCo_3H_{3.4}$ АФ	$\gamma$	5.203	26.620	0	1.0	–	14	222
$YCo_3H_{4.0}$ АФ	$\gamma$	5.268	26.623	0	1.1	–	29	209

Соединение	Фаза	a (Å)	c (Å)	$\mu_{Co}$ ( $\mu_B/Co$ )	$B_c(s-f)$ (Т)	$T_N$ (К)
$Y_2Co_7H_x$ Ф	–	4.99	36.23	1.37	–	639 ( $T_c$ )
$Y_2Co_7H_{1.5}$ АФ	$\beta_1$	5.00	37.71	0 (1.29 <sup>a</sup> )	4	540
$Y_2Co_7H_{2.0}$ АФ	$\beta_1$	5.00	37.93	0 (1.27 <sup>a</sup> )	2.2	540
$Y_2Co_7H_{2.2}$ Ф→АФ	$\beta_2$	5.03	38.16	1.27	–	540
$Y_2Co_7H_{3.0}$ Ф→АФ	$\beta_2$	5.03	38.81	1.23	–	540
$Y_2Co_7H_{6.0}$ АФ	$\gamma$	5.16	38.18	0 (0.93 <sup>b</sup> )	2.2	470
$Y_2Co_7H_{6.7}$ АФ	$\gamma$	5.25	38.21	0 (0.90 <sup>b</sup> )	2.0	470

<sup>a</sup>) Значение вдоль с-оси при  $H = 150$  кЭ.

<sup>b</sup>) Значение вдоль с-оси после АФ-Ф спин флип перехода.

Два критических поля зонного метамагнитного перехода из низкоспинового в высокоспиновое состояние для  $YCo_3$ ,  $B_1 = 60$  и  $B_2 = 82$  Т, в Ф гидриде  $\beta_2$ -фазы  $YCo_3H_{1.8}$  уменьшаются до 5 и 15Т соответственно, вследствие увеличения межатомных расстояний и изменения электронной концентрации, как это установлено из анализа поведения полей метамагнитного перехода под давлением.

Установлено, что изменение магнитострикции при намагничивании АФ упорядочивающихся гидридов  $Y_2Co_7H_x$  имеет аномальный вид: с повышением температуры изменение магнитострикции при метамагнитном переходе резко возрастает в некотором интервале температур, вероятно, вследствие процессов разупорядочения водорода в кристаллической решетке, приводящих к уменьшению упругих постоянных. Увеличение упругих постоянных при низких температурах подтверждается обнаруженным увеличением температуры Дебая на 50% в гидриде  $YCo_3D_{3.8}$  по сравнению с исходным соединением.

Далее в работе проведены исследования магнитных свойств  $\gamma$ -фазы  $\text{RCO}_3\text{H}_x$  с магнитным легким  $\text{R} = \text{Nd}$  и тяжелыми  $\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ . Для  $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$  измерения проводились на монокристаллических образцах, для  $\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}$  – на порошковых изотропных образцах. Основные магнитные характеристики гидридов  $\text{RCO}_3\text{H}_x$  приведены в табл. 6. Установлено, что гидриды  $\gamma$ -фазы  $\text{RCO}_3\text{H}_{x,4}$  с магнитным легким  $\text{R} = \text{Nd}$  и тяжелыми  $\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$  становятся антиферромагнетиками с примерно одинаковой температурой Нееля  $T_N \sim 210 \text{ K}$ , за исключением  $\text{R} = \text{Gd}$ , в котором происходит Ф-АФ переход с ростом температуры. Критическое поле метамгнитного АФ-Ф перехода вдоль  $c$ -оси уменьшается для легких

Таблица 6. Основные кристаллографические и магнитные характеристики интерметаллидов  $\text{RCO}_3$  и их гидридов  $\gamma$ -фазы  $\text{RCO}_3\text{H}_x$ ,  $\mu_s$  – спонтанный магнитный момент,  $\mu_{\text{Co}}$  – магнитный момент  $\text{Co}$ ,  $B_c$  – критическое поле метамгнитного перехода  $\text{Co}$ -подрешетки,  $T_c$ , – температура Кюри,  $T_N$  – температура Нееля.

Соединение	Параметры решетки $T = 300 \text{ K}$		$\mu_s$ ( $\mu_B/\text{f.u.}$ ) $T = 4.2 \text{ K}$	$\mu_{\text{Co}}$ ( $\mu_B/\text{Co}$ ) $T = 4.2 \text{ K}$	$B_c$ (Т) $T = 4.2 \text{ K}$	$T_c, T_N$ (К)
	$a$ (Å)	$c$ (Å)				
$\text{YCo}_3$	5.020	24.375	1.51	0.50	–	301 ( $T_c$ )
$\text{YCo}_3\text{H}_{3,9}$	5.268	26.623	1.26 <sup>a)</sup>	0.42 <sup>a)</sup>	16.5	198 ( $T_N$ )
$\text{NdCo}_3$	5.060	24.781	5.66 <sup>b)</sup>	1.09 <sup>c)</sup>	–	381 ( $T_c$ )
$\text{NdCo}_3\text{H}_{4,1}$	5.350	27.315	3.93 <sup>d)</sup>	$\sim 0.5$ <sup>a)</sup>	3.6	214 ( $T_N$ )
$\text{GdCo}_3$	5.026	24.456	3.20 <sup>b)</sup>	1.27 <sup>c)</sup>	–	612 ( $T_c$ )
$\text{GdCo}_3\text{H}_{4,4}$	5.288	27.030	5.2 <sup>b)</sup>	0.6с)	–	237 ( $T_N$ )
$\text{TbCo}_3$	5.011	24.380	4.81	1.15 <sup>c)</sup>	–	483 ( $T_c$ )
$\text{TbCo}_3\text{H}_{4,4}$	5.266	26.790	7.83 <sup>e)</sup>	$> 0.3$ <sup>f)</sup>	–	192 ( $T_N$ )
$\text{DyCo}_3$	4.995	24.360	5.42	1.20 <sup>c)</sup>	–	450 ( $T_c$ )
$\text{DyCo}_3\text{H}_{4,2}$	5.244	26.543	8.38 <sup>e)</sup>	$> 0.3$ <sup>f)</sup>	18.9	192 ( $T_N$ )
$\text{HoCo}_3$	4.988	24.315	6.26	1.16 <sup>c)</sup>	–	418 ( $T_c$ )
$\text{HoCo}_3\text{H}_{4,3}$	5.252	26.310	9.88 <sup>g)</sup>	0.57 <sup>a)</sup>	31.2	198 ( $T_N$ )
$\text{ErCo}_3$	4.976	24.270	4.84	1.03 <sup>c)</sup>	–	400 ( $T_c$ )
$\text{ErCo}_3\text{H}_{4,2}$	5.216	26.070	8.12 <sup>g)</sup>	0.55 <sup>a)</sup>	19 и 30	212 ( $T_N$ )

<sup>a)</sup> Вычислено из величины прироста намагниченности при метамгнитном переходе  $\text{Co}$ -подрешетки.

<sup>b)</sup> Вычислено путем линейной экстраполяции для порошкового образца высокополевого части кривой намагничивания на нулевое поле.

<sup>c)</sup> Вычислено используя значение  $\mu_{\text{Gd}} = 7 \mu_B$  и нейтронографические данные  $\mu_{\text{Nd}} = 2.47 \mu_B$ ,  $\mu_{\text{Tb}} = 8.23 \mu_B$  и  $\mu_{\text{Ho}} = 9.73 \mu_B$ ,  $\mu_{\text{Er}} = 7.93 \mu_B$  и  $\mu_{\text{Dy}} = 8.87 \mu_B$ .

<sup>d)</sup> Значение при  $B = 40 \text{ T}$ .

<sup>e)</sup> Значение вдоль  $a$ -оси при  $B = 40 \text{ T}$ .

<sup>f)</sup> Вычислено путем экстраполяции величины прироста намагниченности при метамгнитном переходе  $\text{Co}$ -подрешетки при высоких температурах.

<sup>g)</sup> Значение вдоль  $c$ -оси при  $B = 40 \text{ T}$ .

$R = Nd$  по сравнению с немагнитным  $R = Y$  вследствие положительного обменного поля, действующего на Co-подрешетку со стороны Nd-подрешетки. Критическое поле метамagnetного АФ-Ф перехода увеличивается для тяжелых  $R = Tb, Dy, Ho, Er$  по сравнению с немагнитным  $R = Y$  вследствие отрицательного обменного поля, действующего на Co-подрешетку со стороны R-подрешетки. Кривые намагничивания монокристалла  $HoCo_3H_{4.3}$  вдоль оси с и вдоль b-оси в базисной плоскости приведены на рис. 19.

При обсуждении магнитного поведения гидридов  $RCo_3H_x$  была предложена модель магнитной структуры, согласно которой гидрирование приводит к появлению отрицательного межподрешеточного Co-Co обменного взаимодействия между магнитными слоями с ферромагнитным Co-Co взаимодействием. Эффективное обменное поле, соответствующее антиферромагнитному взаимодействию равно критическому полю метамagnetного перехода в  $\gamma$ -фазы гидридов с немагнитным  $R = Y$ :  $B_c(R = Y) = B_{Ex}^{AF} = 17$  Т. Межподрешеточное R-Co обменное взаимодействие внутри слоя обеспечивает параллельное упорядочение между R и Co магнитными моментами для легких РЗМ и антипараллельное расположение для тяжелых РЗМ. Гидрирование приводит к значительному ослаблению R-Co обменного взаимодействия, что проявляется в следующем: (а) Все гидриды  $\gamma$ -фазы  $RCo_3H_{x,4}$ , включая немагнитный  $R = Y$ , имеют примерно одинаковую температуру Нееля,  $T_N \approx 200$  К. Тогда как для исходных  $RCo_3$  наблюдается сильная зависимость температуры Кюри от R-элемента, вследствие вклада от R-Co обменного взаимодействия (см. табл. 6). Так, для  $R = Gd$   $T_c$  повышается более чем в два раза, по сравнению с немагнитным  $R = Y$ . (b) Величина магнитного момента РЗМ быстро убывает с ростом температуры, что приводит к резкому уменьшению намагниченности на их температурной зависимости при низких температурах. (с) Величина магнитного момента

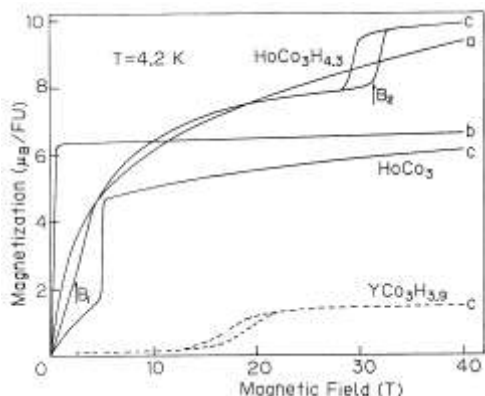


Рис. 19. Кривые намагничивания монокристалла  $HoCo_3H_{4.3}$  вдоль оси с и вдоль b-оси в базисной плоскости в магнитных полях до 40 Т. Для сравнения приведены кривые намагничивания монокристаллов исходного соединения  $HoCo_3$  вдоль b- и с-осей и гидрида  $YCo_3H_{3.9}$  вдоль с-оси.

Со в гидридах с магнитным R становится примерно в два раза меньше, чем в исходных соединениях. Со-подрешетка находится в низкоспиновом состоянии, и молекулярного поля со стороны подрешетки R недостаточно, чтобы индуцировать переход в высокоспиновое состояние. (d) R- и Со-подрешетки ведут себя практически независимо в гидридах с R = Nd, Ho, Er. Метамагнитный переход при  $B_1$  при низких температурах в монокристаллах с R = Ho, Er вдоль с-оси связан вероятнее всего с опрокидыванием R-магнитного момента к направлению магнитного поля (см. рис. 19). Далее происходит АФ-Ф метамагнитный переход в Со-подсистеме: путем одного перехода для R = Nd, Ho и двух переходов для R = Er. Подтверждением данного утверждения является тот факт, что критические поля метамагнитного перехода для R = Ho, Er совпадают с полем перехода для немагнитного R = Y при  $T > 140$  К, когда значительно ослабляется межподрешеточное R-Со обменное взаимодействие и его влияние становится минимальным.

В рамках теории молекулярного поля из анализа зависимостей критических полей метамагнитного перехода установлено, что в гидридах  $\gamma$ -фазы  $RCO_3H_{x/4}$  R-Со взаимодействие уменьшается примерно на порядок по сравнению с исходными интерметаллидами: значение межподрешеточного Ho-Со обменного параметра для гидрида  $A_{HoCo} = 1.5 \times 10^{-23}$  Дж по сравнению с  $A_{HoCo} = 1.47 \times 10^{-22}$  Дж (см. табл. 3) для исходного соединения.

Далее в работе приводятся результаты исследования монокристаллов гидридов  $Th_2Co_7H_x$ . Исходное соединение  $Th_2Co_7$  является парамагнетиком, по-видимому, вследствие полного заполнения 3d-электронной зоны Со четырьмя валентными электронами Th, либо даже если 3d-зона заполнена не полностью, величина обменного взаимодействия не достаточна для расщепления 3d-зоны. Фазовая диаграмма p-T-x гидрида  $Th_2Co_7H_x$  отличается от таковой для соединений  $R_2Co_7H_x$  с редкоземельным R: она содержит только  $\alpha$ -фазу с  $0 \leq x < 0.2$  и протяженную  $\beta$ -фазу с  $3.2 \leq x \leq 5.0$ . Нами изучался гидрид  $Th_2Co_7H_{5.0}$ , содержащий максимальное количество водорода при комнатной температуре. Обнаружено, что увеличение объема элементарной ячейки V на 17.7% при гидрировании происходит только за счет роста параметра c, тогда как параметр a почти не изменяется.

Гидрирование приводит к смене парамагнетизма исходного соединения на антиферромагнитное упорядочение в гидриде  $Th_2Co_7H_5$ , вероятно, вследствие уменьшения валентности Th с четырех до трех, либо до промежуточной валентности, вследствие чего увеличивается плотность состояний на уровне Ферми и появляется возможность выполнения критерия Стонера. При намагничивании вдоль оси с наблюдается спин-флип АФ-Ф метамагнитный переход, критическое поле которого монотонно уменьшается до нуля при  $T_N = 90$  К.

Так как Nd находится в начале лантаноидного ряда, то из-за «лантано-

идного сжатия» размеры междоузлий в  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  больше, чем для других R. Поэтому гидриды  $\text{Nd}_2\text{Co}_7\text{H}_x$  являются более стабильными и могут содержать большее количество водорода, чем другие  $\text{R}_2\text{Co}_7\text{H}_x$ . Нами были получены и исследованы монокристаллические образцы системы  $\text{Nd}_2\text{Co}_7\text{H}_x$  с  $x = 0, 3.1, 6.4, 8.5$ .  $\beta$ -фаза для системы  $\text{Nd}_2\text{Co}_7\text{H}_x$ , в отличие от системы  $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_x$  имеет однофазную область только при  $x \approx 3.0$ , а также стабильными при комнатной температуре становятся гидриды двух модификаций  $\gamma$ -фазы:  $\gamma_1$  с  $6.0 \leq x < 7.2$  и  $\gamma_2$  с  $7.2 \leq x \leq 8.6$ . Основные кристаллографические и магнитные характеристики монокристаллов  $\text{Nd}_2\text{Co}_7\text{H}_x$  приведены в табл. 7.

Таблица 7. Параметры кристаллической структуры и магнитные характеристики монокристаллов  $\text{Nd}_2\text{Co}_7\text{H}_x$ .  $\mu_s$  – спонтанный магнитный момент,  $\mu_{\text{Nd}}$  – магнитный момент атома Nd,  $\mu_{\text{Co}}$  – магнитный момент атома Co,  $T_c$  температура Кюри,  $T_{S1}$ ,  $T_{S2}$  – температуры спиновой переориентации.

x =	Параметры решетки при T = 300 K, Å			Магнитные моменты при T = 4.2 K, $\mu_B$			T = 4.2 K МДж/м <sup>3</sup>		Температуры переходов, K		
	a	b	c	$\mu_s$	$\mu_{\text{Nd}}$	$\mu_{\text{Co}}$	$K_1$	$K_2$	$T_c$	$T_{S1}$	$T_{S2}$
0	5.0587	—	24.446	14.6	2.5	1.37	- 7.8	4.1	613	225	290
3.1	5.0769	—	26.264	13.3	2.35	1.23	- 54	21	560	343	372
6.4	5.3050	9.1400	25.977	11.4	2.45	0.93	-0.4	2.8	444	—	140
8.5	5.3550	—	26.076	3.7	—	0.53	—	—	35	—	—

При наводороживании  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  происходит анизотропное расширение кристаллической решетки, а также в гидридах  $\gamma_1$  фазы появляются орторомбические искажения в базисной плоскости того же знака, как и в  $\gamma$ -фазе гидридов  $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_x$ . Дальнейшее увеличение содержания водорода ( $x = 8.5$ ) приводит к исчезновению орторомбических искажений.

Антиферромагнитное упорядочение в  $\beta_1$ - и  $\gamma$ -фазах гидридов  $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_x$  не наблюдается в соответствующих гидридах  $\text{Nd}_2\text{Co}_7\text{H}_x$  вследствие «подмагничивания» со стороны междоузельного обменного взаимодействия (Nd-Co). При этом поле метамагнитного перехода в  $\text{Y}_2\text{Co}_7\text{H}_x$  значительно ниже по сравнению с соответствующими гидридами  $\text{YCo}_3\text{H}_x$ , по этому гидриды  $\text{Nd}_2\text{Co}_7\text{H}_x$  остаются в ферромагнитном состоянии во всем интервале температур магнитоупорядоченного состояния в отличие от гидридов  $\text{RCo}_3\text{H}_x$ .

В соединении  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  энергия магнитокристаллической анизотропии подрешетки Nd<sub>I</sub> имеет отрицательный знак ( $E_{\text{NdI}}^a < 0$ ) по сравнению с энергией анизотропии для подрешетки Nd<sub>II</sub> ( $E_{\text{NdII}}^a > 0$ ) и Co ( $E_{\text{Co}}^a > 0$ ). Поэтому при низких температурах, где  $|E_{\text{NdI}}^a| > E_{\text{NdII}}^a + E_{\text{Co}}^a$ , ОЛН лежит в базисной плоскости (ось a). С повышением температуры  $E_{\text{NdI}}^a$  и  $E_{\text{NdII}}^a$  уменьшаются



значительно быстрее, чем  $E_{Co}^a$ , вследствие чего при высоких температурах, где  $|E_{NdI}^a| < E_{NdII}^a + E_{Co}^a$  ось легкого намагничивания будет лежать вдоль с-оси, а в интервале температур  $T_{S1} - T_{S2}$  (см. табл. 7) будет происходить спин-ориентационный фазовый переход от оси а к оси с.

При исследовании магнитных свойств гидридов  $Nd_2Co_7H_x$  было обнаружено, что в гидриде  $Nd_2Co_7H_{3.1}$  увеличивается температура спиновой переориентации по сравнению с исходным соединением, что кажется, на первый взгляд, неожиданным, так как установлено, что наводороживание R-T соединений (для трехвалентного R) ослабляет (R-T)-обменные взаимодействия и понижает энергию магнитокристаллической анизотропии. Повышение  $T_{S1} - T_{S2}$  в  $Nd_2Co_7H_{3.1}$ , по сравнению с  $Nd_2Co_7$  связано с тем, что водород заполняет в первую очередь междоузлия в структурных блоках  $RCO_2$ , значительно понижая  $E_{NdII}^a$ . При образовании гидрида  $Nd_2Co_7H_{6.41}$ , где уже произошло заполнение водородом междоузлий также и в структурных блоках  $RCO_5$ , наблюдается значительное уменьшение температуры спиновой переориентации по сравнению с  $Nd_2Co_7$  (табл. 7) из-за уменьшения  $E_{NdI}^a$ . При понижении температуры ОЛН начинает отклоняться от с-оси при 140 К, но при  $T \leq 110$  К угол  $\theta$  остается постоянным:  $(40 \pm 5)^\circ$ . Увеличение угла  $\theta$  при понижении температуры не происходит, по-видимому, потому что при  $T < 60$  К начинает упорядочиваться подрешетка  $Nd_{II}$ , имеющая положительный знак  $E_{NdII}^a$ .

В заключительной части главы 3 приводятся результаты исследования магнитных свойств монокристаллов  $RCO_5H_{-3}$  с легкими редкоземельными элементами  $R = La, Ce, Nd$ . Интерметаллические соединения  $RCO_5$  образуют стабильные при комнатной температуре гидриды  $\beta$ -фазы  $RCO_5H_{-3}$  с легкими редкоземельными элементами. Влияние водорода на магнитные свойства  $RCO_5$  интерметаллидов интенсивно изучались в связи с их применением в качестве постоянных магнитов. Однако все магнитные исследования проводились на порошковых образцах, что затрудняет интерпретацию полученных результатов вследствие наблюдаемой большой магнитокристаллической анизотропии. Основные магнитные характеристики гидридов и исходных соединений приведены в табл. 7. Кривые намагничивания приведены на рис. 20.

Установлено, что гидрирование приводит к уменьшению магнитного момента подрешетки Co примерно на 25%, значительному ослаблению внутриподрешеточного (Co-Co) обменного взаимодействия и уменьшению константы одноосной анизотропии  $K_1$  подрешетки Co примерно на 25% при гидрировании  $LaCo_5$  с немагнитным R. Изменение  $K_1$  и  $M_{Co}$  хорошо описываются соотношением  $K_1 \propto m^3$ , связывающим эти величины согласно теории одноионной анизотропии при низких температурах. Одноосная анизотропия в  $CeCo_5$  больше примерно на 25% по сравнению с немагнитными  $R = La^{3+}$ , при этом спонтанный магнитный момент в  $CeCo_5$  меньше,

Табл. 7. Основные магнитные характеристики исходных соединений  $\text{RCo}_5$  и их гидридов  $\beta$ -фазы  $\text{RCo}_5\text{H}_{x.3}$ .  $M_s$  – спонтанный магнитный момент,  $K_1$  – первая константа анизотропии,  $T_c$  – температура Кюри.

Соединение	$M_s$ $\mu_B/\text{f.u.}$ $T = 4.2 \text{ K}$	$K_1$ $\text{K/f.u.}$		$T_c$ $\text{K}$
		4.2 K	260 K	
$\text{LaCo}_5$	8.46	50.7	40.1	870
$\text{LaCo}_5\text{H}_{3.4}$	6.29	26.1	15.0	$470 \pm 40^b$
$\text{CeCo}_5$	7.1	63.2	38.5	653
$\text{CeCo}_5\text{H}_{2.7}$	5.38	12.8	9.8	$470 \pm 40^b$
$\text{NdCo}_5$	10.5	–	–	910
$\text{NdCo}_5\text{H}_{3.0}$	$8.0^a$	–	14.4	$470 \pm 40^b$

<sup>a</sup> Определено путем линейной экстраполяции высокополевой части кривой намагничивания на нулевое поле.

<sup>b</sup> Определено приблизительно по температурной зависимости магнитного момента до  $T \approx 300 \text{ K}$  вследствие десорбции водорода выше комнатной температуры.

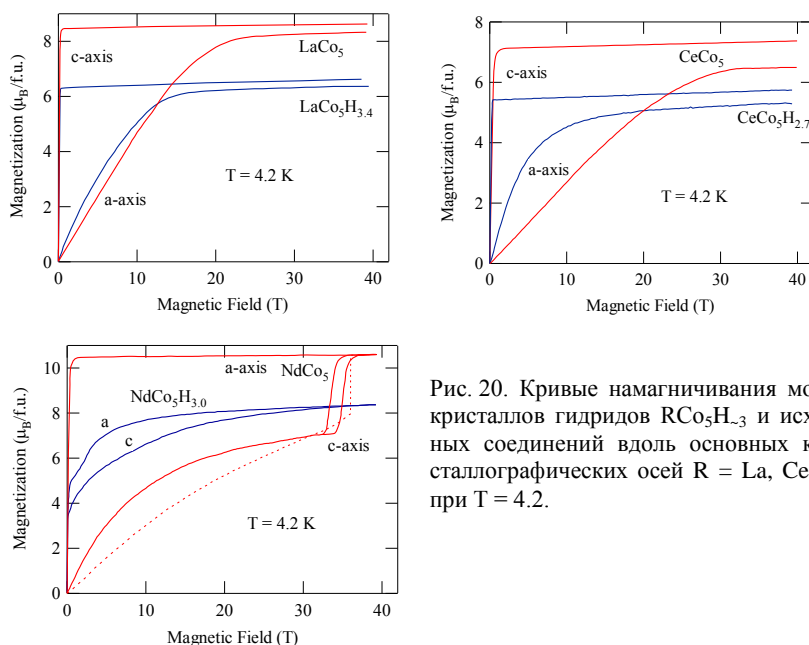


Рис. 20. Кривые намагничивания монокристаллов гидридов  $\text{RCo}_5\text{H}_{x.3}$  и исходных соединений вдоль основных кристаллографических осей  $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$  при  $T = 4.2$ .

чем для  $R = \text{La}^{3+}$ , что, вероятно, связано с промежуточной валентностью Ce близкой к  $4+$ . Спонтанный магнитный момент в гидриде  $\text{CeCo}_5\text{H}_{2.7}$  уменьшается примерно на 25%, также как и в случае  $\text{LaCo}_5\text{H}_{3.4}$ , хотя содержание водорода меньше. Вероятнее всего это связано с уменьшением магнитного момента Ce и перехода его в немагнитное  $\text{Ce}^{4+}$  состояние. Это предпо-

жение подтверждается следующими фактами: 1). Константа анизотропии  $K_1$  значительно уменьшается, примерно на 80%, в гидриде по сравнению с исходным соединением, вероятнее всего вследствие уменьшения одноосного вклада от Се-подрешетки; 2). Константа анизотропии  $K_1$  и магнитный момент гидрида  $\text{CeCo}_5\text{H}_{2.7}$  хорошо коррелируют с  $K_1$  и  $M_{\text{Co}}$  для  $\text{LaCo}_5$  и  $\text{LaCo}_5\text{H}_{3.4}$ , используя соотношение  $K_1 \propto m^3$ .

В исходном интерметаллиде  $\text{NdCo}_5$  плоскостная анизотропия Nd-подрешетки доминирует при низких температурах и ОЛН совпадает с а-осью. В промежутке  $T_{S1} - T_{S2} = 225 - 283$  К реализуется магнитная анизотропия типа «конус легких осей намагничивания» и выше  $T_{S2}$  ОЛН лежит вдоль с-оси. На кривой намагничивания  $\text{NdCo}_5$  в трудном направлении при  $T = 4.2$  К наблюдается скачок намагниченности в магнитном поле 35 Т, который хорошо объясняется в двухподрешеточной модели с учетом обменного взаимодействия, энергии анизотропии и Зеемановской энергии (расчетная кривая показана пунктирной линией). Гидрирование приводит к уменьшению температур спиновой переориентации так, что в гидриде  $\text{NdCo}_5\text{H}_{3.0}$  при 4.2 К реализуется магнитная анизотропия типа «конус легких осей намагничивания» и температура переориентации ОЛН к с-оси становится  $T_{S2} = 80$  К вследствие уменьшения анизотропии Nd-подрешетки и (Nd-Co)-обменных взаимодействий. Магнитная структура гидрида  $\text{NdCo}_5\text{H}_{3.0}$  в области «конуса легких осей намагничивания» вероятнее всего является неколлинеарной, что подтверждается следующими фактами: 1). Спонтанная намагниченность, рассчитанная из величин магнитного момента вдоль а- и с-осей в нулевом магнитном поле меньше, чем полученная экстраполяцией высокополевого части кривой намагничивания на нулевое магнитное поле; 2). На кривых намагничивания вдоль а-оси при  $T < 80$  К наблюдается ступенчатый рост намагниченности, подобно наблюдаемому в системе  $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Co}_5$  при  $x \approx 0.2$  в области «конуса легких осей намагничивания», где реализуется неколлинеарная магнитная структура.

Таким образом, общим для свойств при абсорбции водорода соединениями  $\text{RCo}_3$  и  $\text{R}_2\text{Co}_7$  и  $\text{RCo}_5$  с редкоземельным трехвалентным R является уменьшение среднего магнитного момента атомов кобальта, константы магнитокристаллической анизотропии R- и Co-подрешеток, внутривидового ферромагнитного (Co-Co)- и междовидового (R-Co)-обменных взаимодействий.

#### **ГЛАВА 4. Зонный антиферро-ферримагнитный переход подсистемы Mn в интерметаллидах на основе $\text{Mn}_2\text{Sb}$**

Соединение  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  с тетрагональной структурой типа  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  является ферримагнетиком (ФРИ) с температурой Кюри  $T_c = 550$  К. При замещении Mn другими элементами (Cr, Cu, Zn, Co, V), а также Sb на As и Ge, появля-

ется магнитный фазовый переход первого рода из ФРИ в АФ состояние при критической температуре  $T = T_i$  с понижением температуры. При этом в АФ области ниже  $T_i$  при приложении магнитного поля происходит индуцируемый магнитным полем АФ-ФРИ переход первого рода в критическом поле  $B_c$ . В ранних работах механизм АФ-ФРИ перехода первого рода в соединениях на основе  $Mn_2Sb$  объяснялся на основе модели инверсии обмена Киттеля [20], согласно которой обменный интеграл между локализованными электронами изменяет знак при достижении межатомных расстояний критического значения. Однако расчеты зонной структуры и экспериментальные результаты по измерению теплоемкости, электросопротивления, нейтронографические исследования свидетельствуют о зонном характере АФ-ФРИ перехода 3d-подрешетки Mn.

В данной главе приведены результаты исследования магнитных свойств монокристаллов системы  $Mn_{2-x}Co_xSb$  в сильных до 40 Т и сверхсильных до 100 Т магнитных полях, а также при приложении гидростатического давления до 12 кбар. Нами также было исследовано тепловое расширение системы  $Mn_{2-x}Co_xSb$  в широком интервале изменения  $T_i$  и объемная магнито-стрикция при индуцируемом магнитным полем АФ-ФРИ переходе в  $Mn_{1.96}Cr_{0.04}Sb$ . Кривые намагничивания системы  $Mn_{2-x}Co_xSb$  в базисной плоскости (ОЛН) при  $T = 4.2$  К показаны на рис. 21. Построенная по экспериментальным данным фазовая диаграмма критическое поле – концентрация приведена на рис. 22. Начиная с  $x = 0.2$  значение  $B_c$  линейно растет с увеличением концентрации Co. В соединении с критической концентрацией появления АФ состояния  $x_c = 0.18$  метамгнитный переход происходит из основного состояния с небольшим спонтанным магнитным моментом.

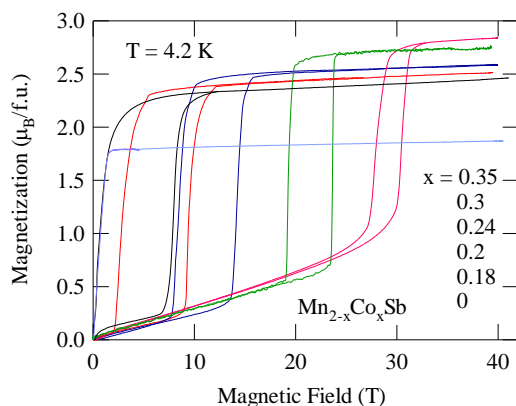


Рис. 21. Кривые намагничивания монокристаллов  $Mn_{2-x}Co_xSb$  в базисной плоскости в магнитных полях до 40 Т при  $T = 4.2$  К.

Это состояние вероятнее всего является смесью ФРИ и АФ фаз. Данное предположение подтверждается тем, что при приложении давления в образце происходит увеличение содержания ФРИ фазы и образец становится полностью ферромагнитным при  $p = 16$  кбар. Установлено, что критическое поле  $B_c$  появления АФ состояния для  $x = x_c$  начинается не из нуля, а имеет достаточно высо-

кое значение  $B_c = 4.2$  Т. Фактически данное явление подобно концентрационному переходу 1-го рода, когда при критической концентрации  $x = x_c$  сосуществуют АФ и ФРИ фазы.

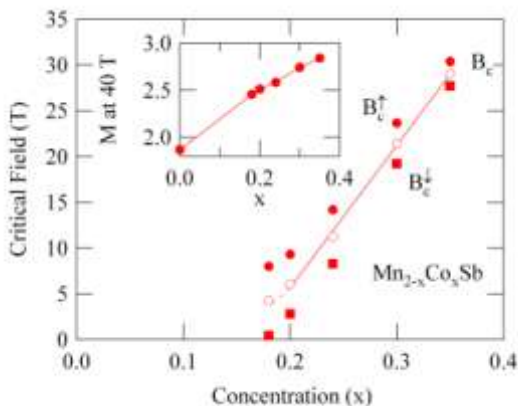


Рис. 22. Концентрационная зависимость поля АФ-ФРИ перехода при увеличении магнитного поля  $B_c^\uparrow$ , уменьшении магнитного поля  $B_c^\downarrow$  и среднего поля перехода  $B_c = (B_c^\uparrow + B_c^\downarrow)/2$ . На вставке показана концентрационная зависимость магнитного момента в магнитном поле 40 Т

Фазовая В-Т-х диаграмма показана на рис. 23. Критическое поле  $B_c^\downarrow$  имеет максимум примерно при 40 К, тогда как  $B_c^\uparrow$  монотонно убывает с ростом температуры. Среднее поля перехода  $B_c = (B_c^\uparrow + B_c^\downarrow)/2$ , описывающее равновесную энергию АФ-ФРИ перехода, также монотонно убывает с ростом температуры. Основные магнитные характеристики системы  $Mn_{2-x}Co_xSb$  приведены в табл. 8.

Ниже температуры 150 К температурная зависимость  $B_c(T)$  для системы  $Mn_{2-x}Co_xSb$  мо-

жет быть хорошо описана квадратичным выражением

$$B_c = B_c(0)[1 - (T/T_t')^2] \quad (4)$$

с параметрами  $B_c(0)$  и  $T_t'$  представленными в табл.8. Квадратичная зависимость  $B_c(T)$  является типичной для магнитных переходов 1-го рода электронной природы, то есть переходов, для которых изменение энтропии связано в основном с линейным членом теплоемкости при низкой темпера-

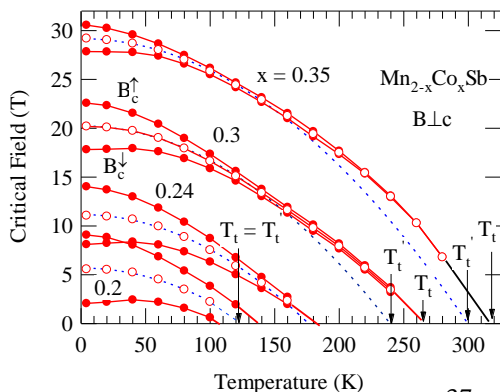


Рис. 23. Температурные зависимости критического поля АФ-ФРИ перехода при увеличении магнитного поля  $B_c^\uparrow$ , при уменьшении магнитного поля  $B_c^\downarrow$  и среднего поля перехода  $B_c = (B_c^\uparrow + B_c^\downarrow)/2$  системы  $Mn_{2-x}Co_xSb$ . Пунктирная линия соответствует расчетной кривой (4.1) с параметрами  $B_c(0)$  и  $T_t'$  согласно табл. 8.

туре. Изменение электронного коэффициента  $\gamma$  при АФ-ФРИ переходе может быть записано как

$$\Delta\gamma = 2 B_c(0) \Delta M / T_t'^2 \quad (5)$$

Вычисленные значения  $\Delta\gamma$  используя экспериментальные величины изменения намагненности  $\Delta M$  при АФ-ФРИ переходе представлены в табл. 8. При высоких температурах температурная зависимость  $B_c$  отклоняется от квадратичной, что можно объяснить с учетом магнитоупругого вклада в свободную энергию и с учетом спиновых флуктуаций моментов Mn.

Таблица 8. Магнитные характеристики монокристаллов системы  $Mn_{2-x}Co_xSb$ .  $B_c(0)$  – среднее критическое поле метамгнитного перехода при 0 K,  $T_t$  – температура АФ-ФРИ перехода,  $T_t'$  – параметр квадратичного описания  $B_c(T)$  согласно выражению (4),  $\Delta M$  – прирост намагненности при АФ-ФРИ переходе при 4.2 K,  $\gamma$  – электронный коэффициент теплоемкости в АФ состоянии (для  $x = 0.18$  также приведен для ФРИ состояния) полученный из измерения теплоемкости,  $\Delta\gamma$  – разница электронных коэффициентов теплоемкости вычисленный используя (5),  $dM_{FRI}/dp$  – зависимость магнитного момента от давления в ФРИ состоянии,  $dB_c/dp$  – зависимость критического поля АФ-ФРИ перехода от давления.

x	$B_c(0)$ T 4.2 K	$T_t$ K	$T_t'$ K	$\Delta M$ $\mu_B/f.u.$ 4.2 K	$\gamma$ mJ/K <sup>2</sup> /mol	$\Delta\gamma$ mJ/K <sup>2</sup> /mol	$dM_{FRI}/dp$ 4.2 K	$dB_c/dp$ (T/kbar) 4.2 K
0.18	4.2	–	–	–	28 (40 FRI)	–	0	-0.05
0.2	5.69	129	129	2.18	–	8.3	0	-0.17
0.24	11.16	180	176	2.13	24	8.6	0	-0.32
0.3	20.24	265	239	2.01	27	8.0	–	–
0.35	29.17	318	300	1.79	–	6.5	–	-0.42

С целью выявить влияние замещения кобальтом на электронную структуру были проведены исследования низкотемпературной теплоемкости  $C_p$  системы  $Mn_{2-x}Co_xSb$ . На рис. 24. приведена концентрационная зависимость

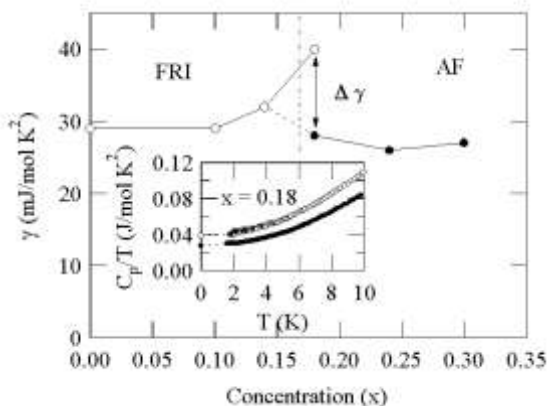


Рис. 24. Концентрационные зависимости электронного коэффициента теплоемкости  $\gamma$  для системы  $Mn_{2-x}Co_xSb$  полученного из измерений теплоемкости. На вставке показана температурная зависимость  $C_p/T(T)$  для  $x = 0.18$  в нулевом магнитном поле (АФ состояние, темные кружки) и в ФРИ состоянии, полученном при охлаждении в магнитном поле  $B = 6$  Т (светлые кружки).

электронного коэффициента  $\gamma$  полученного путем описания низкотемпературной зависимости теплоемкости. Изменение величины  $\Delta\gamma = 12$  мДж/мол/ $K^2$  четко видно при АФ-ФРИ переходе, индуцируемом магнитным полем и хорошо согласуется с  $\Delta\gamma$ , вычисленного по выражению (5).

Впервые исследовано влияние гидростатического давления на критическое поле метамагнитного АФ-ФРИ перехода системы  $Mn_{2-x}Co_xSb$  и соединения  $Mn_{1.96}Cr_{0.04}Sb$  при 4.2 К. Обнаружено, что поле перехода линейно убывает с ростом давления. В соединении с критической концентрацией появления АФ состояния  $x_c = 0.18$  при приложении давления происходит рост содержания ФРИ фазы в образце и примерно при  $p = 16$  кбар образец полностью должен перейти в ФРИ состояние.

Установлено, что в соединениях  $Mn_{2-x}Co_xSb$  и  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  при низких температурах обменная магнитострикция при АФ-ФРИ переходе, индуцированном или спонтанном, имеет отрицательный знак, тогда как при высоких температурах становится положительной. Такое поведение полностью объясняет противоречивые данные по влиянию давления на критическое поле АФ-ФРИ перехода и температуру спонтанного АФ-ФРИ перехода, а также знак и величину обменной магнитострикции при спонтанном АФ-ФРИ переходе, не учитывающими смену знака обменной магнитострикции. Аномальное поведение обменной магнитострикции при АФ-ФРИ переходе может быть объяснено с учетом температурной зависимости констант, входящих в выражение для обменной магнитострикции, и с учетом спиновых флуктуаций моментов Mn.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В результате комплексного исследования магнитных свойств интерметаллидов на основе f- и (или) d- металлов с зонным метамагнитным характером 3d-подсистемы и их гидридов в широком диапазоне температур, внешних давлений и магнитных полей до 120 Т, могут быть сделаны следующие основные выводы:

1. Установлены основные закономерности изменения магнитных свойств при зонном метамагнитном переходе 3d-подсистемы из низкоспинового в высокоспиновое состояние, индуцируемом магнитным полем, легированием R- и Co-подсистемы и при приложении давления в соединениях на основе  $RCo_3$  и их гидридов и в системе  $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_5$ . Построены магнитные фазовые диаграммы. Из анализа магнитного поведения при метамагнитном переходе вычислены параметры внутримолекулярного Co-Co и междоузельного R-Co обменных взаимодействий  $A_{3d-3d}$  и  $A_{R-3d}$ . Определены коэффициенты магнитоупругой связи  $n_{CoCo}$ , которые оказались примерно в три - четыре раза больше по сравнению с таковыми для систем со стабильным 3d-моментом, что связано со значительным усилением маг-

ниту упругого взаимодействия между атомами кобальта в области нестабильного состояния 3d-подрешетки.

2. Установлено, что в системе  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$  переход в низкоспиновое состояние приводит к аномальному поведению спонтанной намагниченности и константы анизотропии, на температурных зависимостях которых наблюдается экстремум. Установлено, что наблюдается большая анизотропия критического поля метамагнитного перехода вдоль с-оси (ОЛН) и в базисной плоскости (ОТН) вследствие действия эффективного поля анизотропии. В соединениях  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$  обнаружена большая анизотропия намагниченности  $p = 12\%$ , при этом её температурная зависимость для  $\text{CeCo}_5$  не согласуется с теорией Каллена для анизотропии намагниченности, что может быть объяснено промежуточной валентности Ce и повышением валентности в сторону немагнитного  $\text{Ce}^{4+}$  состояния с ростом температуры. Определены локальные константы магнитокристаллической анизотропии кобальта в системе  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$  в позициях 2с и 3g из анализа поведения константы анизотропии и спонтанного магнитного момента. Обе локальные константы положительны, при этом  $K_1$  для псевдокубической позиции 3g значительно меньше по сравнению с таковой для псевдоодносной позиции 2с.

3. В системе  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$  обнаружен и подробно изучен двухступенчатый переход магнитного момента Co из низкоспинового состояния в высокоспиновое с ростом концентрации Fe, обусловленный, главным образом, увеличением молекулярного поля, действующего на подрешетку Co со стороны Fe подрешетки. Переход в высокоспиновое состояние приводит к аномальному поведению спонтанной намагниченности и константы анизотропии, на температурных зависимостях которых наблюдается экстремум. Впервые обнаружено, что концентрационная зависимость константы анизотропии  $K_1(x)$  в системе  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$  имеет аномальный вид в области концентраций  $0 \leq x \leq 0.2$ :  $K_1$  быстро уменьшается с ростом концентрации Fe и затем увеличивается после глубокого минимума при  $x = 0.1$ . Показано, что аномальное поведение  $K_1(x)$  связано с двумя ступенчатыми увеличениями магнитного момента Co при двух метамагнитных переходах и локальной константой анизотропии в трех кристаллографически неэквивалентных позициях различного знака.

4. В интерметаллиде  $\text{ErCo}_2$  и системе  $\text{Er}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Co}_2$  обнаружен и подробно изучен коллапс магнитного момента Co, то есть переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное, как по концентрации, так и при приложении магнитного поля. Показано, что переход магнитного момента Co из ферромагнитного в парамагнитное состояние происходит за счет уменьшения числа ферромагнитных атомов и увеличения числа парамагнитных атомов, а не путем монотонного уменьшения величины ферромагнитного момента Co до нулевого значения.



5. Установлено, что в системах  $Y(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  и  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  коэффициент магнитоупругой связи  $n_{dd}$  в парамагнитном состоянии значительно выше, чем в ферромагнитном состоянии. Показано, что полученные экспериментальные закономерности могут быть объяснены на основе теории Такахаши с учетом нулевых спиновых флуктуаций.

6. Установлены закономерности изменения магнитных свойств в сильных магнитных полях и при приложении внешнего давления 5f сильноанизотропных зонных метамангнетиков на основе  $\text{UCoAl}$ . Метамангнитный переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное происходит в критическом поле  $B_c$  исключительно вдоль с-оси и не наблюдается в базисной плоскости вплоть до 40 Т.

7. Обнаружено и изучено уменьшение, примерно на порядок, двух критических полей зонного метамангнитного перехода из низкоспинового в высокоспиновое состояния в Ф гидриде  $\beta_2$ -фазы  $\text{YCo}_3\text{H}_{1.8}$  по сравнению с исходным соединением  $\text{YCo}_3$ . Установлено, что такое поведение в равной степени обусловлено увеличением межатомных расстояний и изменением 3d-электронной концентрации.

8. Установлено, что в результате абсорбции водорода интерметаллидами  $\text{RCo}_3$  и  $\text{R}_2\text{Co}_7$  появляется отрицательное межподрешеточное (Co-Co)-обменное взаимодействие, в результате чего в соответствующих гидридных фазах появляется антиферромагнитное упорядочение.

9. Установлено, что в результате абсорбции водорода интерметаллидами  $\text{RCo}_3$ ,  $\text{R}_2\text{Co}_7$  и  $\text{RCO}_5$  происходит уменьшение: а) магнитного момента атомов кобальта, б). константы магнитокристаллической анизотропии R- и Co-подрешеток, в). внутриводорудных (Co-Co) и межподрешеточных (R-Co)-обменных взаимодействий.

10. Обнаружено, что в результате абсорбции водорода актинидным интерметаллидом  $\text{Th}_2\text{Co}_7$  происходит смена парамагнетизма исходного соединения на антиферромагнитное упорядочение в гидриде  $\text{Th}_2\text{Co}_7\text{H}_5$ . Полученные результаты качественно объясняются уменьшением валентности Th с четырех до трех, либо до промежуточной валентности, вследствие чего увеличивается плотность состояний на уровне Ферми и появляется возможность выполнения критерия Стонера.

11. Установлены закономерности изменения магнитных свойств системы  $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ , имеющей зонный переход из АФ в ФРИ состояние. Показано, что частичное замещение Mn в ферромагнитном  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  кобальтом приводит к появлению АФ состояния путем фазового перехода 1-го рода по концентрации при критическом значении  $x_c$ . Построена полная магнитная фазовая В-Т-х диаграмма.

12. Установлено, что в соединениях  $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$  и  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$  при низких температурах обменная магнитоупругость при зонном АФ-ФРИ переходе (индуцированном полем или спонтанном) имеет отрицательный знак, тогда

как при высоких температурах становится положительной. Показано, что смена знака обменной магнитострикции может быть объяснена с учетом температурной зависимости констант, входящих в выражение для обменной магнитострикции, и с учетом спиновых флуктуаций моментов Mn.

### Список цитированной литературы

[1] Тейлор К., Интерметаллические соединения редкоземельных металлов, пер. с англ., Москва: "Мир", 1074, 221 с.

[2] Белов К.П., Редкоземельные магнетики и их применение, Москва: "Наука", 1980, 240 с.

[3] Franse J.J.M., Radwanski R.J., Magnetic properties of binary rare-earth 3d-transition metal intermetallic compounds, in: Handbook of Magnetic Materials, ed. K.H.J. Buschow, Elsevier Science B.V., 1993, v.7, p. 307.

[4] Wohlfard E.P., Rhodes P., Collective electron metamagnetism, Philos. Mag., 1962, v. 7, p. 1817-1824.

[5] Goto T., Fukamichi K., Sakakibara T., Komatsu H., Itinerant electron metamagnetism in  $\text{YCo}_2$ , Solid State Commun., 1989, V. 12, p. 945-947.

[6] Goto T., Aruga Katori H., Sakakibara T., Mitamura H., Fukamichi K., Murata K., Itinerant electron metamagnetism and related phenomena in Co-based intermetallic compounds, J. Appl. Phys., 1994, p. 6682 – 6687.

[7] Goto T., Aruga Katori H., Sakakibara T., Yamaguchi M., Successive phase transitions in ferromagnetic  $\text{YCo}_3$ , Physica B, 1992, V. 177, p. 255-258.

[8] Givord D., Laforest J., Lemaire R., Lu Q., Cobalt magnetism in  $\text{RCo}_5$ -intermetallics: onset of 3d magnetism and magnetocrystalline anisotropy (R = rare earth or Th), J. Magn. Magn. Mater., 1983, V. 31-34, p.191-196.

[9] Goto T., Sakakibara T., Yamaguchi M., Coexistence of nonmagnetic and ferromagnetic Co in  $\text{Y}_2\text{Co}_7$  and  $\text{YCo}_3$  hydrides, J. Magn. Magn. Mater., 1986, v. 54-57, p. 1085-1086.

[10] Барташевич М.И., Влияние водорода на магнитные свойства и кристаллическую структуру интерметаллических соединений редкоземельных и актинидных металлов с кобальтом, Дисс. канд. ф.м.н., Уральский государственный университет, Екатеринбург, 1987, 163 с.

[11] Callen E.R., Callen H.B., Anisotropic magnetization, J. Phys. Chem. Solids, 1960, v.16, 310-328.

[12] Yamada H., Metamagnetic transition and susceptibility maximum in an itinerant-electron system, Phys. Rev. B, 1993, v. 47, p. 11211-11219.

[13] Hong N.M., Franse J.J.M., Thuy N.P., Magnetic anisotropy of the  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$  pseudobinary compounds, J. Magn. Magn. Mater., 1989, V. 80, p.159-164.

[14] Kraan van der A.M., Gubbens P.C.M., Buschow K.H.J., Mössbauer effect investigation of  $\text{ErFe}_3$  and  $\text{YFe}_3$ , Phys. Stat. Sol. A, 1975, v.31, p. 495-501.

[15] Kakol Z., Figel H., Turek K., Local Co anisotropy in Y-Co compounds,

IEEE Trans. Magn. MAG-20, 1984, p. 1605-1607.

[16] Aruga Katori H., Goto T., Gaidukova Yu., Levitin R.Z., Markosyan A.S., Dubenko I.S., Sokolov A.Yu., Magnetization measurement of the Co moment induced by the molecular field in  $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ , J. Phys.: Condens. Matter, 1994, v.6, p. 11119-11126.

[17] Campbell I.A., Indirect exchange for rare earths in metals, J. Phys. F: Metal Physics, 1972, v. 2, p. L47-L50.

[18] Левитин Р.З., Маркосян А.С., Снегирев В.В., Зонный метамагнетизм в подрешетке кобальта в  $Er_{1-x}Y_xCo_2$ , ФММ, 1984, т. 57, вып. 2, с. 274-283.

[19] Takahashi Y., Magneto-volume effects in weakly ferromagnetic metals, J. Phys.: Condens. Matter, 1990, v. 2, p. 8405-8415.

[20]. Kittel C., Model of exchange-inversion magnetism, Phys. Rev., 1960, v. 120, p. 335-342.

**Основное содержание диссертации изложено в опубликованных работах. Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых журналах, определенных ВАК:**

1. Барташевич М.И., Дерягин А.В., Кудреватых Н.В., Тарасов Е.Н., Высокотемпературный метамагнетизм гидрида  $Y_2Co_7H_6$ , ЖЭТФ, 1983, т. 84 с. 1140-1144.

2. Барташевич М.И., Дерягин А.В., Доменная структура в промежуточном состоянии при метамагнитном фазовом переходе в метамагнетике  $Y_2Co_7H_6$ , ФТТ, 1984, т. 26, с. 1505-1507.

3. Андреев А.В., Барташевич М.И., Дерягин А.В., Метамагнетизм актиноидного гидрида  $Th_2Co_7H_5$ , ЖЭТФ, 1984, т. 87, с.623-628.

4. Андреев А.В., Барташевич М.И., Дерягин А.В., Кудреватых Н.В., Тарасов Е.Н., Кристаллическая структура и магнитострикция гидрида  $Y_2Co_7H_{6.7}$ , ФММ, Т. 60, 1985, № 5, с. 864-867.

5. Андреев А.В., Барташевич М.И., Дерягин А.В., Тарасов Е.Н., Магнитные свойства и магнитные фазовые переходы в гидриде  $Gd_2Co_7H_{7.7}$ , ЖЭТФ, 1985, т. 88, с. 959-966.

6. Андреев А.В., Барташевич М.И., Дерягин А.В., Тарасов Е.Н., Влияние водорода на кристаллическую структуру, магнитное упорядочение и магнитные свойства гидридов  $Y_2Co_7H_x$ , ФММ, 1986, т. 62, № 5, с. 905-910.

7. Барташевич М.И., Иванов О.А., Келарев В.В., Кудреватых Н.В., Прошкин И.Ю., Чуев В.В., Антиферромагнетизм подрешетки кобальта в гидриде  $YCo_3H_x$ , ЖЭТФ, 1988, Т. 94, с. 302-308.

8. Андреев А.В., Барташевич М.И., Дерягин А.В., Задворкин С.М., Тарасов Е.Н., Тепловое расширение и спонтанная магнитострикция интерметаллических соединений  $R_2Co_7$ , ЖЭТФ, 1988, т. 94, с. 218 -230.

9. Bartashevich M.I., Goto T., Yamaguchi M., Yamamoto I. and Andreev

A.V., Thermal expansion and high field magnetization of single crystal  $\gamma$ -phase hydride  $\text{YCo}_3\text{H}_{3.9}$ , Solid State Communications, 1992, v. 82, p. 201-204.

10. Bartashevich M.I., Goto T., Yamaguchi M., Field-Induced Magnetic Phase Transition and Magnetostriction in  $\text{ErCo}_3$ ,  $\text{HoCo}_3$  and  $\text{Nd}_2\text{Co}_7$  Single Crystals, J. Magn. Magn. Mater. 1992, v. 111, p. 83-89.

11. Bartashevich M.I., Goto T., Yamaguchi M. and Yamamoto I., High field magnetization of single crystal  $\gamma$ -phase  $\text{HoCo}_3\text{H}_{4.3}$  and  $\text{ErCo}_3\text{H}_{4.2}$ , J. Magn. Magn. Mater., 1992, v. 117, p. 405-412.

12. Bartashevich M.I., Goto T., Yamaguchi M., Yamamoto I. and Radwanski R.J., High field magnetization of  $\text{NdCo}_5$  and  $\text{NdCo}_5\text{H}_3$  single crystals, Solid State Commun., 1993, v. 87, p. 1093-1095.

13. Bartashevich M.I., Andreev A.V., Tarasov E.N., Goto T. and Yamaguchi M., Magnetic Properties and Spontaneous Magnetostriction of  $\text{Sm}_2\text{Co}_7$  Single Crystal, Physica B, 1993, 183, p. 369-378.

14. Bartashevich M.I., Goto T., Yamaguchi M., Yamamoto I. and Sugaya F., Magnetic behavior of  $\gamma$  phase hydrides  $\text{RCo}_3\text{H}_{\sim 4}$  in high magnetic fields, Physica B, 1993, v. 190, p. 315-326.

15. Bartashevich M.I., Goto T., Kouji K., Yamaguchi M., Yamamoto I. and Sugaya F., Magnetic behavior of  $\text{NdCo}_3$  and its hydride  $\text{NdCo}_3\text{H}_{\sim 4}$ , J. Alloys Comp., 1993, v. 202, p. 7-12.

16. Bartashevich M.I., Goto T., Yamaguchi M. and Yamamoto I., Magnetic properties of single crystal  $\gamma$  phase hydrides  $\text{RCo}_3\text{H}_x$ , Z. Phys. Chem., 1993, v. 179, p. 445-450.

17. Yamaguchi M., Yamamoto I., Bartashevich M.I., Goto T. and Miura S., Ultrahigh magnetic field studies of metal hydrides, Z. Phys. Chem., 1993, v. 179, p. 439-444.

18. M.I. Bartashevich, T. Goto, R.J. Radwanski and A.V. Korolev, Magnetic Anisotropy and High Field Magnetization Process of  $\text{CeCo}_5$ , J. Magn. Magn. Mater., 1994, v. 131, p. 61-66.

19. Goto T., Kouji K., Bartashevich M.I., Aruga Katori H., Yamaguchi M., Yamamoto I. and Sugaya F., Itinerant Metamagnetism of the Co-sublattice in the  $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Co}_3$  System Under Ultrahigh Magnetic Fields up to 110 T, Physica B, 1994, v. 193 p. 10-16.

20. Bartashevich M.I., Aruga Katori H., Goto T., Yamamoto I. and Yamaguchi M., Ultrahigh field magnetization of  $\text{YCo}_3$  hydrides, Physica B, 1994, v. 201, p. 135-138.

21. Wada H., Shiga M., Katori H.A., Bartashevich M.I. and Goto T., Anomalous Magnetization Process of  $\text{Er}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Co}_2$ , Physica B, 1994, v. 201, p. 139-142.

22. Kouji K., Bartashevich M.I., Goto T., Aruga Katori H. and Yamaguchi M., Magnetic Property of  $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Co}_3$  Under High Magnetic Field, Physica B,

1994, v. 201, p. 143-146.

23. Baranov N.V., Khrulev Yu.A., Bartashevich M.I., Goto T. and Aruga Katori H., High-Field Magnetization Process in  $\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}$ , *J. Alloys Comp.*, 1994, v.210, p. 197-200.

24. Bartashevich M.I., Goto T., Yamaguchi M. and Yamamoto I., Magnetic properties of single crystal  $\beta$ -phase hydrides  $\text{RCo}_3\text{H}_{\sim 3}$ , *J. Alloys Comp.*, 1995, v. 219, p. 25-28.

25. Bartashevich M.I., Pirogov A.N., Voronin V.I., Goto T., Yamaguchi M. and Yamamoto I., Crystal structure of  $\gamma$ -phase  $\text{RCo}_3\text{H}_{\sim 4}$  hydrides, *J. Alloys Comp.*, 1995, v. 231, p. 104-107.

26. Yamaguchi M., Yamamoto I., Bartashevich M.I., Aruga Katori H. and Goto T., Electronic structure of metal hydrides studied by high field magnetization, *J. Alloys Comp.*, 1995, v. 231, p. 159-163.

27. Bartashevich M.I., Goto T., Yamaguchi M. and Yamamoto I., Anomalous Magnetic Anisotropy Change in  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3$  due to the Co Metamagnetism, *J. Magn. Magn. Mater.* 1995, v. 144-147, p. 843-844.

28. Bartashevich M.I., Goto T., Yamaguchi M. and Yamamoto I., Effect of hydrogen on the magnetocrystalline anisotropy of  $\text{RCo}_5$ , *J. Magn. Magn. Mater.*, 1995, v. 144-147, p. 855-856.

29. Goto T., Bartashevich M.I., Kouji K. and Yamaguchi M., Co Metamagnetism and Magnetic Phase Diagram of  $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Co}_3$ , *J. Magn. Magn. Mater.*, 1995, v. 144-147, p. 865-866.

30. Baranov N.V., Khrulev Yu.A., Bartashevich M.I., Goto T., Aruga Katori H., Hilscher G. and Perthold W., On the Nature of the First Order Phase Transitions in Modified  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  Compounds, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1995, v. 144-147, p. 1543-1544.

31. Goto T., Bartashevich M.I., Aruga Katori H., Shcherbakova Ye.V. and Yermolenko A.S., Field-Induced Transitions of  $\text{RCO}_3$  ( $\text{R} = \text{Ho, Er and Tm}$ ) in Ultrahigh Magnetic Fields up to 110 T, *Physica B*, 1995, v. 211, p. 131-133.

32. Bartashevich M.I., Goto T., Korolov A.V. and Ermolenko A.S., Co metamagnetism and Magnetic Anisotropy in Single-Crystalline  $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ , *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, v. 163, p. 199-206.

33. Bartashevich M.I., Aruga Katori H., Goto T., Wada H., Maeda T., Mori T. and Shiga M., Collapse of the Itinerant Co Moment in  $\text{Er}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Co}_2$  by the Application of High Magnetic Fields, *Physica B*, 1996, v. 229, p. 315-320.

34. Andreev A.V., Bartashevich M.I., Goto T., Kamishima K., Havela L. and Sechovsky V., Effects of External Pressure on the 5f-band Metamagnetism in  $\text{UCoAl}$ , *Phys. Rev. B*, 1997, v. 55, p. 5847-5850.

35. Andreev A.V., Havela L., Sechovsky V., Bartashevich M.I., Šebek J., Dremov R.V. and Kozlovskaya I.K., Ferromagnetism in the  $\text{UCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Al}$  Quasiternary Intermetallics, *Phil. Mag. B*, 1997, v. 75, p. 827-844.

36. Ishikawa F., Yamamoto I., Yamaguchi M., Bartashevich M.I., Kouji K.,

Mitamura H. and Goto T., Itinerant Electron Metamagnetism in  $Y(Co_{1-x}Ni_x)_3$ , *Physica B*, 1997, v. 237-238, p. 491-492.

37. Andreev A.V., Dremov R.V., Bartashevich M.I., Goto T., Havela L. and Sechovsky V., Development of magnetism in  $URu_{1-x}T_xAl$  compounds, *Physica B*, 1997, v. 230-232, p. 68-70.

38. Havela L., Andreev A.V., Sechovsky V., Kozlovskaya I.K., Prokes K., Javorsky P., Bartashevich M.I. and Goto T., 5f- band metamagnetism in  $UCoAl$ , *Physica B*, 1997, v. 230-232, p. 98-101.

39. Andreev A.V., Sechovsky V., Havela L., Bartashevich M.I., Goto T., Dremov R.V. and Kozlovskaya I.K., Magnetic properties of  $UCo_{1-x}Ru_xAl$  and  $UNi_{1-x}Ru_xAl$  solid solutions, *Physica B*, 1997, v. 237-238, p. 224-225.

40. Bartashevich M.I., Goto T., Kouji K., Kamishima K., Korolyov A.V., Ermolenko A.S., Anomalous Magnetic Properties due to Co Metamagnetism in  $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_5$ , *Physica B*, 1997, v. 237-238, p. 487-488.

41. Andreev A.V., Havela L., Sechovsky V., Bartashevich M.I., Goto T. and Kamishima K., Effect of Alloying and Pressure on Metamagnetism of  $UCoAl$ , *Physica B*, 1997, v. 239, p. 88-94.

42. Andreev A.V., Havela L., Sechovsky V., Bartashevich M.I., Goto T. and Kamishima K., 5f Band Metamagnetism in  $UCoAl$ . Effects of Alloying and Pressure, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1997, v. 169, p. 229-239.

43. Goto T., Bartashevich M.I., Korolyov A.V. and Ermolenko A.S., Anomalous Magnetic Properties of  $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_5$  due to Co metamagnetism, *Physica B*, 1998, v. 246-247, p. 149-151.

44. Goto T. and Bartashevich M.I., Forced magnetostriction in itinerant metamagnets  $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$  and  $Lu(Co_{1-x}Ga_x)_2$ , *Physica B*, 1998, v. 246-247, p. 495-497.

45. Ishikawa F., Yamamoto I., Yamaguchi M., Bartashevich M.I. and Goto T., High-field magnetization of metal hydrides under hydrogen pressure, *J. Alloys and Comp.*, 1997, v. 253-254, p. 350-352.

46. Ishikawa F., Yamaguchi M., Yamamoto I., Shimazu Y., Bartashevich M.I., Goto T., Itinerant electron metamagnetism in  $Y_{1-x}Zr_xCo_3$ , *Physica B*, 1998, v. 246-247, p. 498-501.

47. Goto T. and Bartashevich M.I., Magnetovolume effects in metamagnetic itinerant-electron systems  $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$  and  $Lu(Co_{1-x}Ga_x)_2$ , *J. Phys.: Condens Matter*, 1998, v. 10, p. 3625-3634.

48. Bartashevich M.I. and Goto T., Behavior of Co moment in itinerant metamagnet intermetallic compounds under high pressure, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, v. 196-197, p. 651-652.

49. Bartashevich M.I., Goto T., and Kouji K., Itinerant electron metamagnetism and magnetic anisotropy in the  $Y(Co_{1-x}Fe_x)_3$  system, *Physica B*, 2000, v. 292, p. 9-22.

50. Bartashevich M.I., Goto T., Yamaguchi M., Yamamoto I., High field and

high pressure effect on the field-induced itinerant metamagnetic transition in  $\text{YCo}_3\text{H}_{1.8}$ , *Physica B*, 2001, v. 294-295, p. 186-189.

51. Bartashevich M.I., Goto T., Tomita T., Baranov N.V., Zemlyanski S.V., Hilscher G. and Michor H., AF-FRI metamagnetic transition in itinerant  $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$  system: high field and high pressure effects, *Physica B*, 2002, v. 318, p. 198-210.

52. Ishikawa F., Yamamoto I., Umehara I., Yamaguchi M., Bartashevich M.I., Mitamura H., Goto T., Yamada H., Itinerant-electron metamagnetism in  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$ , *Physica B*, 2003, v. 328, p. 386-392.

53. Bartashevich M.I., Goto T., Baranov N.V., Gaviko V.S., Volume magnetostriction at AF-FRI metamagnetic transition in itinerant  $\text{Mn}_{2-x}\text{T}_x\text{Sb}$  ( $\text{T} = \text{Co}, \text{Cr}$ ) system, *Physica B*, 2004, v. 351, p. 71-76.

54. Bartashevich M.I., Mushnikov N.V., Andreev A.V., Goto T., Instability of the Co magnetic state in  $\text{Y}_2\text{Co}_7$ -based compounds: Effect of alloying for Y- and Co-sites, *J. Alloys Comp.*, 2009, v. 478, p. 34-37.

Подписано в печать . 2009. Формат 60×84/16

Бумага офсетная.

Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в ИПЦ «Издательство УрГУ».

620083 г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4